N° d'ordre :

THESES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir

le grade de Docteur ès-sciences physiques

par

Claude PICOT

Première thèse

Étude de la diffusion de la lumière par des disques anisotropes
Application aux cristaux lamellaires de Polymères

Deuxième thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le Février 1968 devant la Commission d'Examen :

MM.	H. BENOIT	Président
	E. DANIEL G. WEILL	Examinateurs
	P. BOTHOREL	Invité

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547012_0010

N° d'ordre :

THESES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir

le grade de Docteur ès-sciences physiques

par

Claude PICOT

Première thèse

Étude de la diffusion de la lumière par des disques anisotropes Application aux cristaux lamellaires de Polymères

Deuxième thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le Février 1968 devant la Commission d'Examen :

MM. H. BENOIT		Président
E. DANIEL G. WEILL	}	Examinateurs
P. BOTHOREL		Invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG
FACULTE DES SCIENCES

Edition de novembre 1967

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN
Doyens Honoraires : A.KIRRMANN, P.LACROUTE, H.J.MARESQUELLE, G.MILLOT
Professeurs Honoraires : P.DE BEAUCHAMP, L.BOISSELET, H.CARTAN G.CERF, C.CHABAUTY, A.CHRETIEN, J.DEHY, Ch.EHRESMANN, M.FRECHET, H.GAULT, Mlle S.GILLET, A.HEE, R.HOCART, A.KIRRMANN, G.LEMEE, P. L'HERITIER, A.LICHNEROWICZ, L.NEEL, Ch.SADRON, E.TERROINE, R.THIRY, H.VILLAT, H.WEISS, Et.WOLFF, J.YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R.WEIL.

Professeurs :

H.J.MARESQUELLE	T	Biologie végétale
A.ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H.FORESTIER	T.	Chimie générale
J.ROTHE	T.	Physique du Globe
P.LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S.GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L.SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J.BYE	T.	Chimie Physique
R.LOMBARD	T.	Chimie organique
Mlle M.PEREY	T.	Chimie nucléaire
S.GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P.JOLY	T.	Biologie générale
H.BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G.MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R.LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H.SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R.ROHMER	T.	Chimie minérale
Mlle A. GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S.NIKITINE	T.	Physique générale
F.STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B.WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J.BRENET	T.	Electrochimie
G.OURISSON	T.T.P.	Chimie
A.COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R.CERF	T.	Physique générale
J.FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P.TAGLANG	T.	Physique
J.P.LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A.DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B.DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R.ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A.ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L.HIRTH	T.	Microbiologie
A.SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J.COGNE	T.T.P.	Géologie
A.FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A.GALLMANN	T.T.P.	Physique
P.MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P.EBEL	T.	Chimie biologique

J.PARROD	T.T.P.	Chimie
R.WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D.MAGNAC	T.T.P.	Physique
M.DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P.ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D.BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
M.ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E.DANIEL	T.	Physique expérimentale
P.CHEVALLIER	T.	Physique
J.GREHILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P.CARTIER	T.	Mathématiques M.P.C.
G.REEB	T.	Topologie
F.NORGUET	T.	Analyse supérieure
R.CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J.MUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M.BRINI	P.S.C.	Chimie
G.PERNY	P.S.C.	Physique
R.BARO	P.S.C.	Physique
M.DURANTON	P.S.C.	Botanique
R.WEISS	T.T.P.	Chimie
P.FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J.LERAY	P.S.C.	Physique
J.P.SCHWING	P.S.C.	Chimie
M.SIESKIND	P.S.C.	Physique
G.MONSONEGO	P.S.C.	Physique mathématique
P.GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C.WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères industriels
P.A.MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G.WEILL	P.S.C.	Physique
J.M.BLOCH	T.	Chimie
A.CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E.FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J.LUCAS	P.S.C.	Géologie
G.GLAESER	T.	Mathématiques
J.J.THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale

Professeurs Associés :

S.R. DE GROOT	Physique
K.VESELY	Physicochimie macromoléculaire
R.MARCHESSAULT	Physicochimie macromoléculaire
G.LUMER	Mathématiques
R.MORIARTY	Chimie organique
J.AUSLANDER	Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences

H.DANAN	Physique
Mme WINTER Ch.	Physique
J.P.EBERHART	Minéralogie
Mme D.CAGNIANT	Chimie
X.FERNIQUE	Mathématiques
J.STREITH	Chimie
J.P. VEIL	Chimie Biologique
F.GAUTIER	Physique propédeutique
G.SUTTER	Physique électronique
D.FOATA	Mathématiques
J.L. VERDIER	Mathématiques
J.M.LERN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique
Mr.LACROUTE	Biologie végétale
M.GOUNOT	Botanique
J.PRADINES	Mathématiques
A.GIRARDIE	Biologie animale
F.BECKER	Physique mathématique
J.DCHAND	Chimie minérale
Cl.GODEMENT	Mathématiques
M.KAROUBI	Mathématiques
A.HUGHES	Mathématiques appliquées

Maîtres de conférences Associés :

V.AVANISSIAN	Mathématiques
R.A. HASSY-WESTROPP	Chimie organique
Ch.JEFFORD	Chimie organique

Secrétaire : G.SAINT-PE

A mes parents

A ma femme

A mon fils

A Monsieur Henri BENOIT

A Monsieur Gilbert WEILL

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Macromolécules à Strasbourg sous les auspices du Centre National de la Recherche Scientifique.

Je tiens à assurer à Monsieur le Professeur Charles SADRON, qui m'a accueilli dans ce laboratoire, l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude.

Je désire exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Henri BENOIT, Directeur du Centre. Ses nombreux conseils me furent très précieux pour l'élaboration de cette thèse.

Que Monsieur le Professeur Gilbert WEILL qui a dirigé ce travail trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance et de mes remerciements les plus sincères. Il n'a cessé de me guider et de me conseiller avec la plus grande bienveillance au cours de ce travail pour lequel il a manifesté un très vif intérêt. Les discussions que nous avons eues ensemble ont été pour moi très enrichissantes et je lui dois une grande partie de ma formation de chercheur.

Je voudrais également remercier Monsieur le Professeur Emile DANIEL ainsi que Monsieur le Professeur Pierre BOTHOREL qui ont bien voulu me faire l'honneur d'examiner cette thèse.

Je suis très reconnaissant à Monsieur André KOVACS et à Monsieur Bernard LOTZ d'avoir bien voulu me faire bénéficier de leur expérience dans le domaine de la cristallisation et de m'avoir fourni certains échantillons de polymère.

Mes remerciements s'adressent à tous mes camarades, chercheurs et techniciens, qui ont collaboré à ce travail, je désire citer plus particulièrement, Madame Claudie HORNICK dont l'aide m'a été particulièrement utile pour les études d'Effet Kerr et de Diffusion de la lumière en champ électrique, ainsi que Monsieur Jean SIMONIN pour sa précieuse collaboration technique.

Je ne voudrais pas omettre enfin d'associer à ces remerciements Madame Viviane JACOB pour la gentillesse et l'aide efficace manifestées lors de l'impression de cette thèse.

PLAN

I - INTRODUCTION 1

II - ETUDE THEORIQUE DE L'INTENSITE DIFFUSEE PAR UN ENSEMBLE DE DISQUES ANISOTROPES 3

A) Cas Général 3

1) Cas de l'observation dans le plan horizontal 5

2) Observation dans une direction quelconque limitée aux petits angles de diffusion 9

B) 1er Cas Particulier : Disques perpendiculaires au faisceau incident - Observation aux petits angles 9

C) 2ème Cas Particulier : Disques ayant une orientation quelconque par rapport au faisceau incident 12

1) Cas de l'observation dans le plan horizontal 13

2) Observation dans une direction quelconque aux petits angles de diffusion. 26

III - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DIFFUSION DE LA LUMIERE AUX PETITS ANGLES PAR LES FILMS DE POLYSTYRENE ISOTACTIQUE METHODE PHOTOGRAPHIQUE 29

A) Montage expérimental 29

B) Choix des polymères - Mode opératoire 29

C) Résultats expérimentaux et interprétation 30

1) Légitimation du modèle de disque anisotrope 30

a) influence de l'indice de réfraction du milieu entourant les sphérolites 30

b) Evolution des clichés au cours de la cristallisation 33

c) Analyse des maxima secondaires de diffusion 34

2) Etude de cinétiques de cristallisation 36

IV - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DIFFUSION DE LA LUMIERE PAR LES SUSPENSIONS DE CRISTAUX LAMELLAIRES DE POLYMERES 39

A) Méthode expérimentale et matériaux utilisés 39

1) Appareillage 39
2) Choix des polymères - Mode d'obtention des suspensions de cristaux lamellaires 39
3) Préparation des solutions 42
4) Définition des intensités diffusées mesurées 42

B) Résultats expérimentaux 43

1) Validité du modèle 43

a) Validité du modèle de disque mince 43
b) Mise en évidence de l'exitence de l'anisotropie 46

2) Interprétation des résultats expérimentaux 48

C) Discussion des résultats expérimentaux 51

1) Evolution des systèmes au cours de la cristallisation 51
2) Anisotropie et structure 56

D) Mesures complémentaires 61

1) Confirmation du signe de l'anisotropie des cristaux de POE et de Copolymère POE-PS. Orientation des cristaux dans un champ électrique 61
2) Mécanisme d'orientation 67

V - CONCLUSION 73

VI - APPENDICE

A) Calcul d'Intégrales 76
B) Calcul de l'anisotropie théorique des chaînes de Polystyrène Isotactique et de Polyoxyéthylène cristallisés 79

BIBLIOGRAPHIE

I

INTRODUCTION

Les polymères stéréoréguliers, soumis à des traitements thermiques appropriés, peuvent former des cristaux ou des agrégats de cristaux (sphérolites) de morphologie bien définie possèdant une structure interne bien ordonnée et dont les dimensions sont comparables à la longueur d'onde de la lumière (1).

Dans un monocristal on sait par exemple (1) que les chaînes cristallisées en zig-zag plan ou sous forme hélicoïdale ont leur direction principale orientée perpendiculairement au plan du cristal lamellaire et qu'un sphérolite de polymère cristallin peut être considéré comme un assemblage à symétrie sphérique, ou circulaire si la cristallisation se propage seulement suivant deux dimensions, des cristallites plans qui le constituent.

Ces cristaux peuvent ainsi possèder une très forte anisotropie dûe à leur structure ordonnée et compacte.

L'étude de la lumière diffusée par de tels systèmes cristallins et de sa dépolarisation semblait donc être un moyen particulièrement apte à donner des renseignements complémenaires sur la morphologie, la structure et les dimensions des domaines cristallisés.

Notre étude a porté sur des systèmes de cristaux lamellaires et de sphérolites dont on peut interpréter la lumière diffusée à partir d'un modèle de disque mince et anisotrope.

Le calcul théorique de l'intensité diffusée par un tel ensemble de particules conduit dans le cas général à des expressions très complexes. Nous nous sommes limités dans un but de simplification à l'étude des deux cas particuliers pouvant s'appliquer à nos système expérimentaux.

1) le cas des disques anisotropes perpendiculaires au faisceau incident possèdant une polarisabilité radiale α_r différente de la polarisabilité tangentielle α_t. Ce cas s'applique aux sphérolites développés dans les films minces de Polystyrène Isotactique.

L'étude théorique de ces systèmes, déjà traitée par Stein (2), a été limitée aux petits angles de diffusion qui constituent le domaine le plus intéressant pour l'étude expérimentale des sphérolites dont les dimensions peuvent atteindre 20 μ . L'étude expérimentale a été faite par une méthode photographique permettant d'enregistrer la répartition complète de l'intensité diffusée pour des angles de diffusion inférieurs à 18°.

2) le deuxième cas particulier que nous avons retenu est celui des disques minces, isotropes dans leur plan de polarisabilité α , mais possèdant une polarisabilité β différente de α suivant leur axe, ces disques pouvant prendre une orientation quelconque par rapport au faisceau incident. Ce modèle est applicable à l'étude de la diffusion de la lumière par des suspensions de cristaux lamellaires formées à partir de solutions diluées de polymères semi-cristallins. Ces cristaux dont l'épaisseur est de l'ordre de 100 Å ont des dimensions pouvant varier de 0, 1 μ à quelques microns en fin de cristallisation de sorte que nous nous sommes intéressés sur le plan théorique et expérimental aux intensités diffusées aussi bien aux grands qu'aux petits angles de diffusion.

Notre choix s'est porté sur les cristaux de Polystyrène Isotactique pour la valeur élevée de l'anisotropie que leur confère la présence des noyaux benzèniques et sur les cristaux de Polyoxyéthylène ainsi que ceux de copolymères biséquencés Polyoxyéthylène-Polystyrène pour essayer de caractériser la contribution des séquences Polystyrène rejetées à l'extérieur du cristal et par ce moyen d'avoir quelques renseignements sur leur structure.

Dans ces deux cas particuliers, nous avons étudié les différentes composantes de l'intensité diffusée en lumière polarisée. L'exploitation des résultats nous a permis d'éprouver la validité des modèles choisis et de discuter les valeurs de paramètres tels que les dimensions et l'anisotropie obtenus par cette méthode.

Enfin, dans une dernière partie, nous avons étudié brièvement par effet Kerr et par diffusion de la lumière en champ électrique l'orientation de ces cristaux en champ électrique et tenté de préciser le mécanisme de cette orientation.

I I

ETUDE THEORIQUE DE L'INTENSITE DIFFUSEE PAR UN ENSEMBLE DE DISQUES ANISOTROPES

A) CAS GENERAL

D'une manière générale, si l'on se place dans l'approximation de Rayleigh-Gans (3), l'amplitude de la radiation diffusée par une particule est donnée par l'expression suivante (3) :

$$E = K \int (\vec{M} \cdot \vec{O}) \quad \cos k \quad (\vec{r} \cdot \vec{s}) \quad \vec{dr} \qquad (1)$$

où K est une constante,

$\vec{M}$ le moment dipolaire induit par le champ électrique incident dans un élément de volume de la particule diffusante situé à la distance r d'un point O pris comme origine des phases.

$\vec{O}$ est un vecteur unitaire perpendiculaire à la direction du faisceau diffusé et situé dans le plan de polarisation de ce faisceau supposé linéairement polarisé.

$\vec{s} = \vec{so} - \vec{s'}$ où $\vec{so}$ et $\vec{s'}$ sont les vecteurs unitaires parallèles aux directions des faisceaux incident et diffusé.

L'intégration est effectuée sur toutes les directions et les grandeurs possibles du vecteur $\vec{r}$ à l'intérieur de la particule. Si la particule possède un centre de symétrie, ce qui sera notre cas, et que celui-ci est choisi comme origine des phases, on montre alors que l'intensité diffusée s'exprime simplement par le carré de l'amplitude. (4)

Nous avons été amenés par analogie avec le calcul de l'intensité diffusée par des ellipsoïdes de révolution (5) à repérer la particule diffusante par rapport à un trièdre trirectangle direct où OZ est la direction $\vec{s}$, bissectrice extérieure de l'angle formé par $\vec{so}$ et $\vec{s'}$, OY la bissectrice intérieure de $\vec{so}$ et $\vec{s'}$. Le repérage du disque par rapport à ce système introduit des simplifications notables qui facilitent les calculs.

L'orientation d'un disque sera caractérisée par l'angle γ que fait son axe OZ' avec la direction de $\vec{s}$ (OZ) et par l'angle χ que fait la projection de cet axe sur le plan XOY avec OX (voir figure 1).

Fig. 1

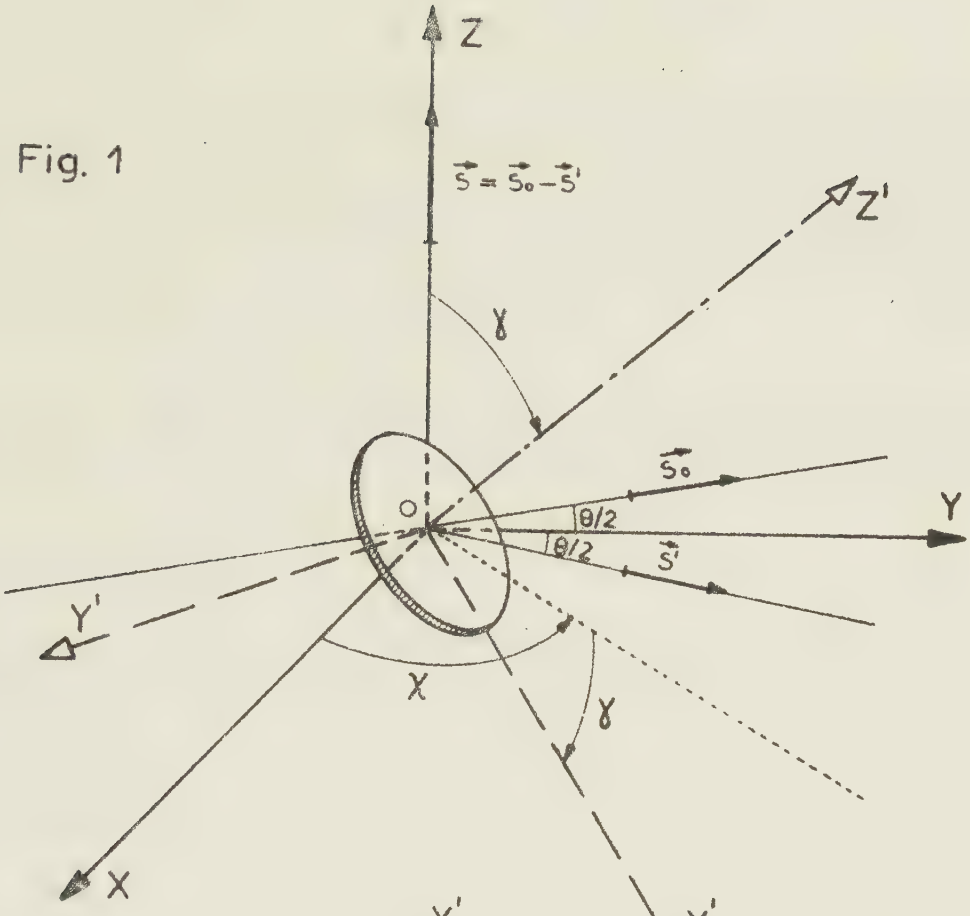
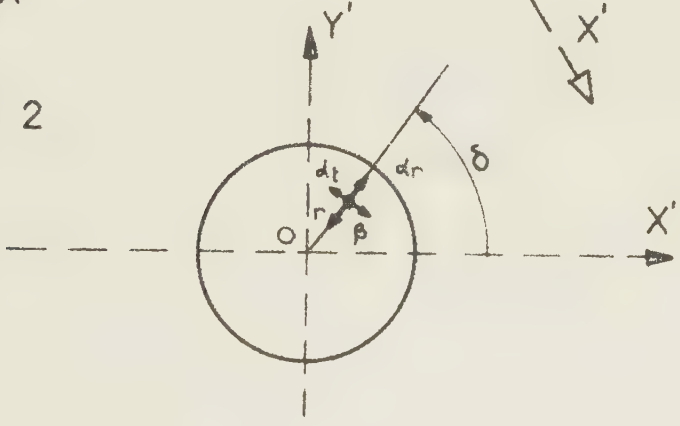


Fig. 2



Repérage d'un disque par rapport au trièdre de référence choisi, et d'un élément diffusant par rapport aux axes liés au disque.

Un élément diffusant d'un disque sera repéré par rapport au trièdre OX' Y' Z' lié à la particule, OX' étant situé dans le plan (OZ, OZ'), par les coordonnées polaires (r, δ) comme le montre la figure 2. Cet élément diffusant est caractérisé du point de vue optique par une polarisabilité radiale α_r, une polarisabilité tangentielle α_t, toutes deux situées dans le plan du disque de rayon R et par une polarisabilité β perpendiculaire à ce plan.

L'intensité totale diffusée par un ensemble de disques identiques suffisamment dispersés pour qu'il n'y ait pas de corrélation entre eux, s'obtiendra facilement en sommant les intensités diffusées par toutes les particules.

Calcul de $k \vec{r} \vec{s}$

Dans le système X' Y' Z' lié au disque, $\vec{r}$ a pour composantes $r \cos\delta$, $r \sin\delta$, O. Dans le système X Y Z elles deviennent :

$$r (\cos\delta \cos\gamma \cos\chi - \sin\delta \sin\chi)$$

$$r (\cos\delta \cos\gamma \sin\chi + \sin\delta \cos\chi)$$

$$-r \cos\delta \sin\gamma$$

Le module du vecteur $\vec{s} = \vec{s_0} - \vec{s'}$, porté par OZ est $2 \sin \frac{\theta}{2}$

les composantes sur OX et OY étant nulles.

Nous obtenons ainsi :

$$k \vec{r} \vec{s} = \frac{4\pi r}{\lambda} \sin\frac{\theta}{2} \cos\delta \sin\gamma \qquad (2)$$

Calcul des cosinus directeurs des polarisabilités principales

Dans le système O X Y Z les cosinus directeurs de α_r, α_t et β sont

α_r | $\cos\delta\cos\gamma\cos\chi - \sin\delta\sin\chi$
$\cos\delta\cos\gamma\sin\chi + \sin\delta\cos\chi$
$-\cos\delta\sin\gamma$

α_t | $\sin\delta\cos\gamma\cos\chi - \cos\delta\sin\chi$
$\sin\delta\cos\gamma\sin\chi + \cos\delta\cos\chi$
$-\sin\delta\sin\gamma$

β | $\sin\gamma\cos\chi$
$\sin\gamma\sin\chi$
$\cos\gamma$

1) Cas de l'observation dans le plan horizontal

Ce cas est réalisé sur les appareils de diffusion de la lumière classiques où les faisceaux incident et diffusé sont situés dans le plan horizontal. Il en est donc de même pour OY et OZ.

a) Calcul des composantes du moment induit

α) Pour une lumière incidente polarisée verticalement le vecteur champ électrique Eo aura pour cosinus directeurs : 1, O, O et le moment induit pour composantes :

$$M_{\alpha r} = Eo\alpha_r(\cos\delta\cos\gamma\cos\chi - \sin\delta\sin\chi)$$

$$M_{\alpha t} = Eo\alpha_t(\sin\delta\cos\gamma\cos\chi - \cos\delta\sin\chi)$$

$$M_{\beta} = Eo\,\beta\,\sin\gamma\cos\chi$$

β) Pour une lumière incidente polarisée horizontalement Eo aura pour cosinus directeurs : O, $\sin\frac{\Theta}{2}$, $-\cos\frac{\Theta}{2}$ et nous aurons alors :

$$M\alpha_r = E_o \alpha_r \left[(\cos\delta \cos\gamma \sin\chi + \sin\delta \cos\chi) \sin\frac{\theta}{2} + \cos\delta \sin\gamma \cos\frac{\theta}{2} \right]$$

$$M\alpha_t = E_o \alpha_t \left[(\sin\delta \cos\gamma \sin\chi + \cos\delta \cos\chi) \sin\frac{\theta}{2} + \sin\delta \sin\gamma \cos\frac{\theta}{2} \right]$$

$$M\beta = E_o \beta \left[\sin\gamma \sin\chi \sin\frac{\theta}{2} - \cos\gamma \cos\frac{\theta}{2} \right]$$

b) Calcul des produits $\vec{M} \cdot \vec{O}$

Si l'analyseur est orienté verticalement $\vec{O}_V$ aura pour composantes 1, O, O.

S'il est orienté horizontalement $\vec{O}_H$ aura pour composantes O, $\sin\frac{\theta}{2}$, $\cos\frac{\theta}{2}$.

α) Pour une lumière incidente polarisée verticalement

- la lumière diffusée étant polarisée verticalement, nous aurons :

$$\vec{M}\alpha_r \cdot \vec{Ov}_v = \alpha_r E_o (\cos\delta \cos\gamma \cos\chi - \sin\delta \sin\chi)(\cos\delta \cos\gamma \cos\chi - \sin\delta \sin\chi)$$

$$\vec{M}\alpha_t \cdot \vec{Ov}_v = \alpha_t E_o (\sin\delta \cos\gamma \cos\chi - \cos\delta \sin\chi)(\sin\delta \cos\gamma \cos\chi - \cos\delta \sin\chi)$$

$$\vec{M}\beta \cdot \vec{Ov}_v = \beta E_o \sin^2\gamma \cos^2\gamma$$

au total :

$$\vec{M}(\alpha_r + \alpha_t + \beta) \cdot \vec{Ov}_v = E_o \left[(\alpha_r - \alpha_t) \left[\cos^2\delta \cos^2\gamma \cos^2\chi + \sin^2\delta \sin^2\chi \right] - \frac{(\alpha_r + \alpha_t)}{2} \sin 2\delta \sin^2\chi \cos\gamma + (\alpha_t - \beta)(\cos^2\gamma \cos^2\chi + \sin^2\chi) + \beta \right] \quad (3)$$

- la lumière diffusée étant polarisée horizontalement, nous aurons :

$$\vec{M}\alpha_r \cdot \vec{O}_{H_V} = \alpha_r E_o(\cos\delta\cos\gamma\cos\chi - \sin\delta\sin\chi)\left[(\cos\delta\cos\gamma\sin\chi + \sin\delta\cos\chi)\sin\frac{\Theta}{2} - \cos\delta\sin\gamma\cos\frac{\Theta}{2}\right]$$

$$\vec{M}\alpha_t \cdot \vec{O}_{H_V} = \alpha_t E_o(\sin\delta\cos\gamma\cos\chi - \cos\delta\sin\chi)\left[(\sin\delta\cos\gamma\sin\chi + \cos\delta\cos\chi)\sin\frac{\Theta}{2} - \sin\delta\sin\gamma\cos\frac{\Theta}{2}\right]$$

$$\vec{M}\beta\vec{O}_{H_V} = \beta E_o \sin\gamma\cos\chi\left[\sin\gamma\sin\chi\sin\frac{\Theta}{2} + \cos\gamma\cos\frac{\Theta}{2}\right]$$

au total :

$$\vec{M}(\alpha_r+\alpha_t+\beta)\vec{O}_{H_V} = E_o\left[\sin\frac{\Theta}{2}\left[(\alpha_r-\alpha_t)\sin\chi\cos\chi(\cos^2\delta\cos^2\gamma-\sin^2\delta) + (\alpha_r+\alpha_t)\sin\delta\cos\delta\cos\gamma(\cos^2\chi-\sin^2\chi) + (\beta-\alpha_t)\sin^2\gamma\sin\chi\cos\chi\right] - \cos\frac{\Theta}{2}\left[(\alpha_r-\alpha_t)\cos^2\delta\sin\gamma\cos\gamma\cos\chi - (\alpha_r+\alpha_t)\sin\delta\cos\delta\sin\gamma\sin\chi + (\alpha_t-\beta)\sin\gamma\cos\gamma\cos\chi\right]\right] \quad (4)$$

β) Pour une lumière incidente polarisée horizontalement

- la lumière diffusée étant polarisée verticalement

$$\vec{M}\alpha_r \cdot \vec{O}V_H = \alpha_r E_o\left[(\cos\delta\cos\gamma\sin\chi + \sin\delta\cos\chi)\sin\frac{\Theta}{2} + \cos\delta\sin\gamma\cos\frac{\Theta}{2}\right]\left[\cos\delta\cos\gamma\cos\chi - \sin\delta\sin\chi\right]$$

$$\overrightarrow{M_{\alpha_t}} \cdot \overrightarrow{O_{V_H}} = \alpha_t E_o \left[(\sin\delta\cos\gamma\sin\chi + \cos\delta\cos\chi)\sin\frac{\Theta}{2} + \sin\delta\sin\gamma\cos\frac{\Theta}{2} \right] \left[\sin\delta\cos\gamma\cos\chi - \cos\delta\sin\chi \right]$$

$$\overrightarrow{M_{\beta}} \cdot \overrightarrow{O_{V_H}} = E_o \beta \left[\sin\gamma\sin\chi\sin\frac{\Theta}{2} - \cos\gamma\cos\frac{\Theta}{2} \right] \sin\gamma\cos\chi$$

soit au total :

$$\begin{aligned}\overrightarrow{M_{(\alpha_r+\alpha_t+\beta)}} \overrightarrow{O_{VH}} = E_o \Bigg[& \sin\frac{\Theta}{2} \Big[(\alpha_r-\alpha_t)\sin\chi\cos\chi(\cos^2\delta\cos^2\gamma - \sin^2\delta) \\ & + (\alpha_r+\alpha_t)\sin\delta\cos\delta\cos\gamma(\cos^2\chi - \sin^2\chi) \\ & + (\beta-\alpha_t)\sin^2\gamma\sin\chi\cos\chi \Big] \\ & + \cos\frac{\Theta}{2} \Big[(\alpha_r-\alpha_t)\cos^2\delta\sin\gamma\cos\gamma\cos\chi - (\alpha_r+\alpha_t)\sin\delta\cos\delta\sin\gamma\sin\chi \\ & + (\alpha_t-\beta)\sin\gamma\cos\gamma\cos\chi \Big] \Bigg] \end{aligned} \qquad (5)$$

- la lumière diffusée étant polarisée horizontalement, nous obtiendrons :

$$\overrightarrow{M_{\alpha_r}} \cdot \overrightarrow{O_{H_H}} = E_o \alpha_r \left[(\cos\delta\cos\gamma\sin\chi + \sin\delta\cos\chi)\sin\frac{\Theta}{2} + \cos\delta\sin\gamma\cos\frac{\Theta}{2} \right] \left[(\cos\delta\cos\gamma\sin\chi + \sin\delta\cos\chi)\sin\frac{\Theta}{2} - \cos\delta\sin\gamma\cos\frac{\Theta}{2} \right]$$

$$\overrightarrow{M_{\alpha_t}} \cdot \overrightarrow{O_{H_H}} = E_o \alpha_t \left[(\sin\delta\cos\gamma\sin\chi + \cos\delta\cos\chi)\sin\frac{\Theta}{2} + \sin\delta\sin\gamma\cos\frac{\Theta}{2} \right] \left[(\sin\delta\cos\gamma\sin\chi + \cos\delta\cos\chi)\sin\frac{\Theta}{2} - \sin\delta\sin\gamma\cos\frac{\Theta}{2} \right]$$

$$\overrightarrow{M_{\beta}} \cdot \overrightarrow{O_{H_H}} = E_o \beta \left[\sin\gamma\sin\chi\sin\frac{\Theta}{2} - \cos\gamma\cos\frac{\Theta}{2} \right] \left[\sin\gamma\sin\chi\sin\frac{\Theta}{2} + \cos\gamma\cos\frac{\Theta}{2} \right]$$

et au total :

$$\begin{aligned}\overrightarrow{M_{(\alpha_r+\alpha_t+\beta)}} \overrightarrow{O_{H_H}} = E_o \Bigg[& \sin^2\frac{\Theta}{2} \Big[(\alpha_r-\alpha_t)\cos^2\delta(1-\sin^2\gamma\sin^2\chi) + (\alpha_t-\beta)(1-\sin^2\gamma\sin^2\chi) \\ & + \beta \Big] \\ & - \cos^2\frac{\Theta}{2} \Big[(\alpha_r-\alpha_t)\cos^2\delta\sin^2\gamma + (\alpha_t-\beta)\sin^2\gamma + \beta \Big] \Bigg] \end{aligned} \qquad (6)$$

2) Cas de l'observation dans une direction quelconque limitée aux petits angles de diffusion

Ce cas correspond aux conditions de la méthode photographique où l'on observe la répartition complète de l'intensité diffusée autour du faisceau central pour des angles de diffusion Θ inférieurs à environ 18°.

Lorsque Θ est petit, on peut admettre en première approximation que le plan défini par $\vec{O}_V$ et $\vec{O}_H$ est perpendiculaire à $\vec{s}_o$.

Supposons que le plan d'observation, défini par $\vec{s}$ et $\vec{s'}$ fasse l'angle μ avec la verticale. Dans le nouveau système d'axes $O X_\mu Y_\mu Z_\mu$ lié au plan d'observation (voir figure 3) on pourra calculer les produits $\vec{M} \cdot \vec{O}$ relatifs au champ électrique incident $\vec{E}_o$ vertical. Ces produits s'expriment simplement en fonction des produits $(\vec{M} \cdot \vec{O})_{90°}$ correspondant à l'observation dans le plan horizontal ($\mu = 90°$) et calculés plus haut.
On obtient ainsi les relations suivantes :

$$(\vec{M} \cdot \vec{O}_{V_V})_\mu = (\vec{M}\vec{O}_{V_V})_{90°} \sin^2\mu + (\vec{M}\vec{O}_{H_H})^2_{90°} \cos^2\mu + \left[(\vec{M}\vec{O}_{H_V})_{90°} + (\vec{M}\vec{C}_{VH})_{90°}\right] \sin\mu \cdot \cos\mu \qquad (7)$$

et

$$(\vec{M} \cdot \vec{O}_{H_V})_\mu = \left[(\vec{M}\vec{O}_{H_H})_{90°} - (\vec{M}\vec{O}_{V_V})_{90°}\right] \sin\mu\cos\mu + (\vec{M}\vec{O}_{H_V})_{90°} \sin^2\mu + (\vec{M}\vec{O}_{V_H})_{90°} \cos^2\mu \qquad (8)$$

B) 1er CAS PARTICULIER

Calcul de l'intensité diffusée aux petits angles par un ensemble de disques anisotropes perpendiculaires au faisceau incident.

Ce cas particulier correspond à $\cos\gamma = \sin\frac{\Theta}{2}$, $\sin\gamma = \cos\frac{\Theta}{2}$ et $\chi = \frac{\pi}{2}$.

Dans ces conditions, pour les petites valeurs de Θ les expressions des produits $(\vec{M} \cdot \vec{O})_{\mu=90°}$ deviennent :

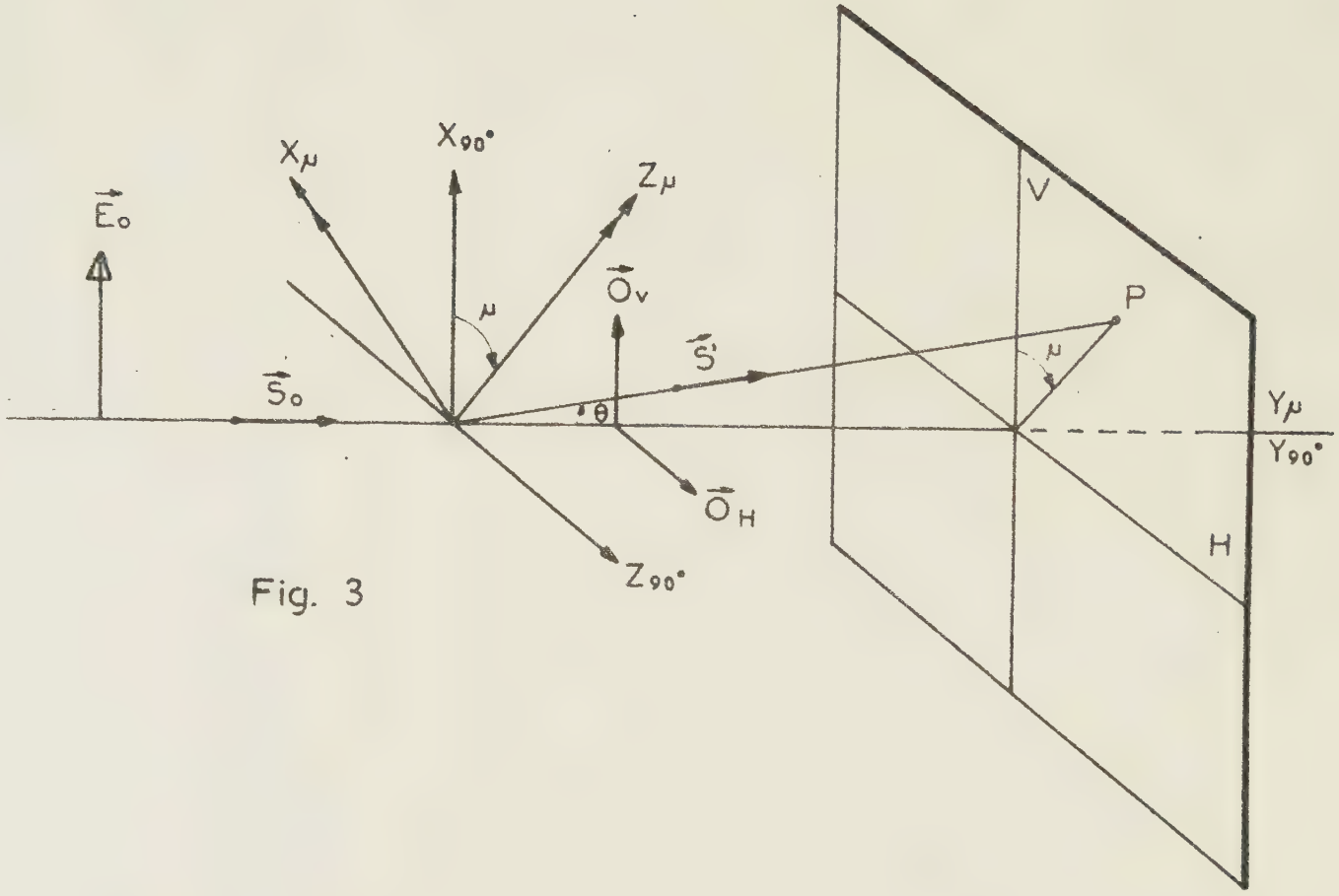


Fig. 3

Définition des axes de référence dans le cas de l'observation aux petits angles de diffusion dans un plan faisant l'angle μ avec la verticale.

$$(\vec{M}\cdot\vec{O}_{V_V})_{90°} = E_o\left[(\alpha_r-\alpha_t)\sin^2\delta+\alpha_t\right]$$
$$(\vec{M}\cdot\vec{O}_{H_H})_{90°} = E_o\left[(\alpha_r-\alpha_t)\cos^2\delta+\alpha_t\right]$$
$$(\vec{M}\cdot\vec{O}_{H_V})_{90°} = E_o\left[(\alpha_r+\alpha_t)\sin\delta\cos\delta\right]$$
$$(\vec{M}\cdot\vec{O}_{V_H})_{90°} = -(\vec{M}\cdot\vec{O}_{H_V})_{90°}$$

et

$$(\vec{M}\cdot\vec{O}_{V_V})_\mu = E_o\left[\sin^2\mu\left[(\alpha_r-\alpha_t)\sin^2\delta+\alpha_t\right]+\cos^2\mu\left[(\alpha_r-\alpha_t)\cos^2\delta+\alpha_t\right]\right] \quad (9)$$

$$(\vec{M}\cdot\vec{O}_{H_V})_\mu = E_o\left[(\alpha_r-\alpha_t)(\cos^2\delta-\sin^2\delta)\sin\mu\cos\mu + (\alpha_r+\alpha_t)\sin\delta\cos\delta(\sin^2\mu-\cos^2\mu)\right] \quad (10)$$

L'amplitude diffusée s'obtient à partir de l'expression (1)

$$E_{V_V} = K E_o\int_o^{2\pi}\int_o^R\left[\alpha_t+(\alpha_r-\alpha_t)\left(\frac{1-\cos 2\delta}{2}\right)+(\alpha_r-\alpha_t)\cos 2\delta\cos^2\mu\right]\cos\left(\frac{2\pi r}{\lambda}\sin\Theta\cos\delta\right)r\,dr\,d\delta \quad (11)$$

$$E_{H_V} = K E_o\int_o^{2\pi}\int_o^R\left[(\alpha_r-\alpha_t)\cos 2\delta\sin\mu\cos\mu+(\alpha_r+\alpha_t)(\sin^2\mu-\cos^2\mu)\sin\delta\cos\delta\right]$$
$$\cos\left(\frac{2\pi r}{\lambda}\sin\Theta\cos\delta\right)r\,dr\,d\delta \quad (12)$$

En intégrant ces expressions sur toute la surface du disque (voir appendice A) et en prenant le carré des amplitudes ainsi calculées, on obtient les expressions des intensités diffusées déjà proposées par Stein (6) :

$$I_{V_V} = K'A^2\left(\frac{2}{\omega^2}\right)^2\left[(\alpha_t-\alpha_r)\left[J_o(\omega)-1\right]+(\alpha_t-\alpha_s)\omega J_1(\omega)+\frac{(\alpha_t-\alpha_r)}{2}\left[2\left(1-J_o(\omega)\right)-\omega J_1(\omega)\right]\cos^2\mu\right] \quad (13)$$

et

$$I_{H_V} = K'A^2\left(\frac{2}{\omega^2}\right)^2\left[(\alpha_t-\alpha_r)\left[2\left(1-J_o(\omega)\right)-\omega J_1(\omega)\right]\sin\mu\cos\mu\right]^2 \quad (14)$$

ou $\omega = \frac{2\pi R}{\lambda}\sin\Theta$ A est la surface du disque

J_o et J_1, sont les fonctions de Bessel d'ordre O et 1.

Enfin α_s est la polarisabilité du milieu entourant les disques.

Pour des disques isotropes, lorsque $\alpha_t = \alpha_r = \alpha_o$ I_{V_V} se met sous la forme suivante :

$$I_{V_V} = 4\,K'\,A^2\alpha_o^2\left[\frac{J_1(\omega)}{\omega}\right]^2 \qquad (15)$$

qui est l'équation de la répartition de l'intensité diffractée par une ouverture circulaire. I_{H_V} ne dépendant que de l'anisotropie est nul dans ce cas.

Stein (7) a donné les diagrammes théoriques de la répartition des intensités diffusées I_{V_V} et I_{H_V} pour différentes valeurs de α_t, α_r et α_s. Nous avons reporté sur la figure 4 les diagrammes I_{V_V} relatifs à quelques cas particuliers intéressants.

La figure 4a correspond au cas où $\alpha_s = \alpha_t$, la figure 4b à celui où $\alpha_s = \dfrac{\alpha_r + 2\alpha_t}{3}$ qui est la polarisabilité moyenne du disque anisotrope et la figure 4c est relative au cas où $\alpha_s = \alpha_r$.

Ces trois cas correspondent à la même valeur de $(\alpha_t - \alpha_r)$.

Nous pouvons ainsi constater une évolution caractéristique des diagrammes théoriques quand α_s varie.

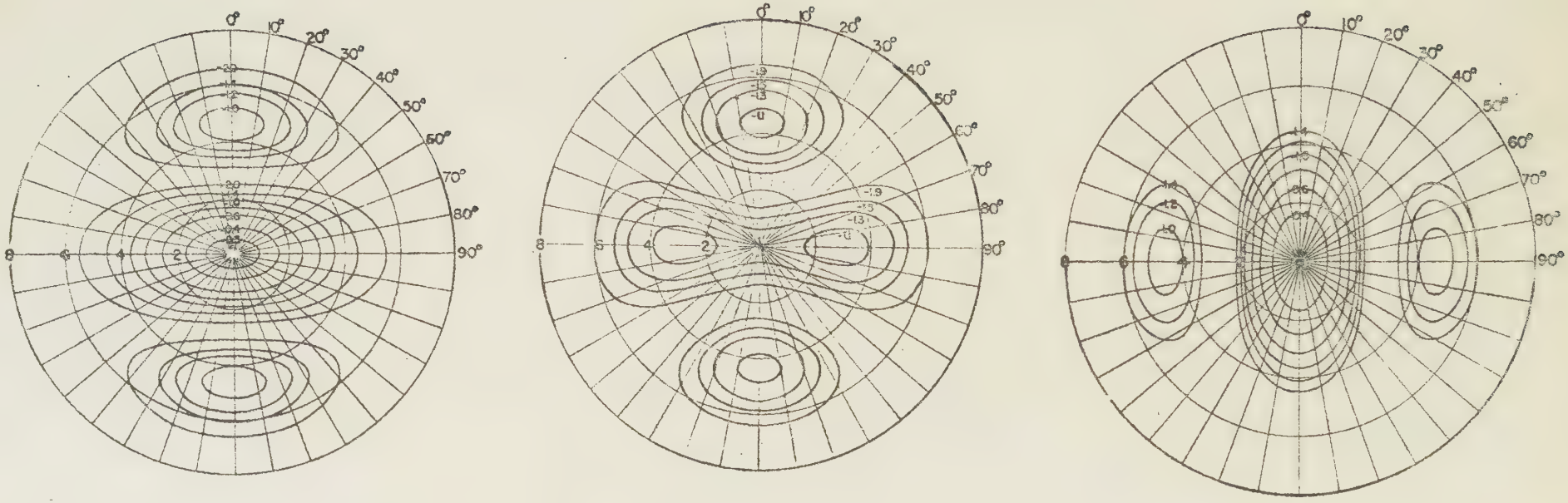
On peut de plus comparer ces diagrammes à ceux que l'on obtiendrait pour des sphères anisotropes dans les mêmes conditions. Stein (7, 8) a donné les expressions des intensités diffusées par un tel système, elles sont de la forme :

$$I_{V_V} = A\,V_o^2\left(\frac{3}{U^3}\right)^2\Big[(\alpha_t-\alpha_s)(2\sin U - U\cos U - \mathrm{Si}\,U) + (\alpha_r-\alpha_s)(\mathrm{Si}\,U - \sin U) + (\alpha_t-\alpha_r)\cos^2\frac{\Theta}{2}\cos^2\mu(4\sin U + U\cos U - 3\,\mathrm{Si}\,U)\Big]^2 \qquad (16)$$

$$I_{H_V} = A\,V_o^2\left(\frac{3}{U^3}\right)^2\Big[(\alpha_t-\alpha_r)\cos^2\frac{\Theta}{2}\sin\mu\cos\mu(4\sin U - U\cos U - 3\,\mathrm{Si}\,U)\Big]^2 \qquad (17)$$

où A est une constante, V_o le volume de la sphère anisotrope de rayon R,

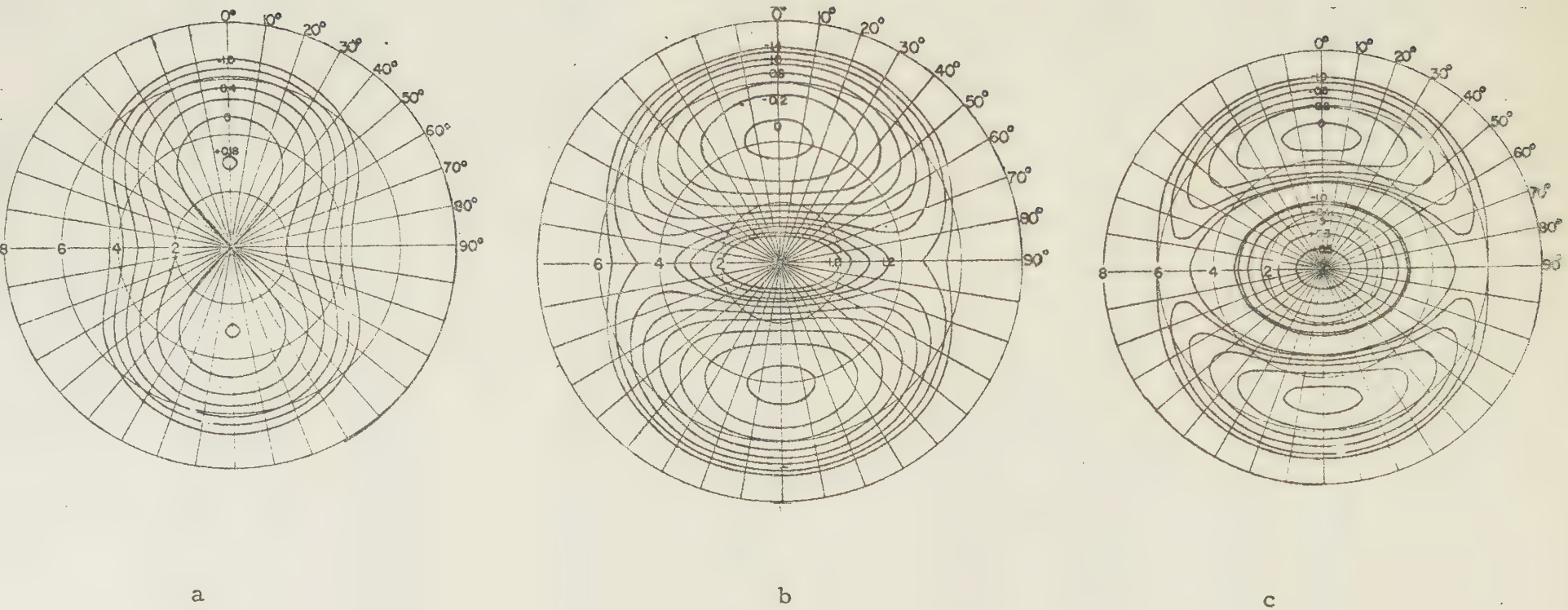
$$U = \frac{4\pi R}{\lambda}\sin\frac{\Theta}{2}$$



a b c

Fig. 4 : Diagrammes théoriques I_{V_V} de diffusion de la lumière aux petits angles obtenus pour des disques anisotropes perpendiculaires au faisceau incident.

a : $\alpha_s = \alpha_t$; b : $\alpha_s = \frac{\alpha_r + 2\alpha_t}{3}$; c : $\alpha_s = \alpha_r$



a b c

Fig. 5 : Diagrammes théoriques I_{V_V} de diffusion de la lumière aux petits angles obtenus pour des sphères anisotropes.

$a : \alpha_s = \alpha_t$; $b : \alpha_s = \frac{\alpha_r + 2\alpha_t}{3}$; $c : \alpha_s = \alpha_r$

Les diagrammes théoriques de I_{VV} obtenus pour les trois cas précédents, c'est-à-dire $\alpha_s = \alpha_t$, $\alpha_s = \frac{\alpha_r + 2\alpha_t}{3}$ et $\alpha_s = \alpha_r$ sont représentés sur les figures 5a, 5b et 5c. Nous voyons dans ce cas que les diagrammes évoluent de manière tout à fait différente.

La variation de α_s ou de l'indice de réfraction n_s du milieu baignant des particules diffusantes devrait donc nous permettre de préciser à quel type, disques ou sphères anisotropes, elles appartiennent.

La figure 6 représente un diagramme I_{HV} relatif à un système de disques anisotropes. La figure de diffusion a l'aspect caractéristique d'un trèfle à quatre feuilles qui présente des maxima d'intensité diffusée pour $\mu = (2n + 1)\frac{\pi}{4}$ où n est un entier et un angle Θ max relié au rayon du disque par

$$R = \frac{3,9\,\lambda}{2\pi \sin \Theta \text{ max}} \qquad (18)$$

Pour un système de sphères anisotropes, le diagramme de diffusion I_{HV} a un aspect tout à fait identique, mais l'angle Θ max correspondant au maximum d'intensité diffusée est relié au rayon des sphères par la relation

$$R = \frac{4,1\,\lambda}{4\pi \sin \frac{\Theta}{2} \text{ max}} \qquad (19)$$

L'étude de la composante I_{HV} est donc un moyen particulièrement simple pour l'étude de la dimension des cristaux dont la forme est préalablement connue.

C) 2ème CAS PARTICULIER

Calcul de l'intensité diffusée par un ensemble de disques anisotropes ayant une orientation quelconque par rapport au faisceau incident.

Nous nous limiterons au cas où les disques sont isotropes dans leur plan, c'est-à-dire, au cas où $\alpha_t = \alpha_r = \alpha$. Les calculs sont plus compliqués car il faut calculer l'amplitude pour une orientation quelconque du disque, l'élever au carré et faire la moyenne sur toutes les orientations.

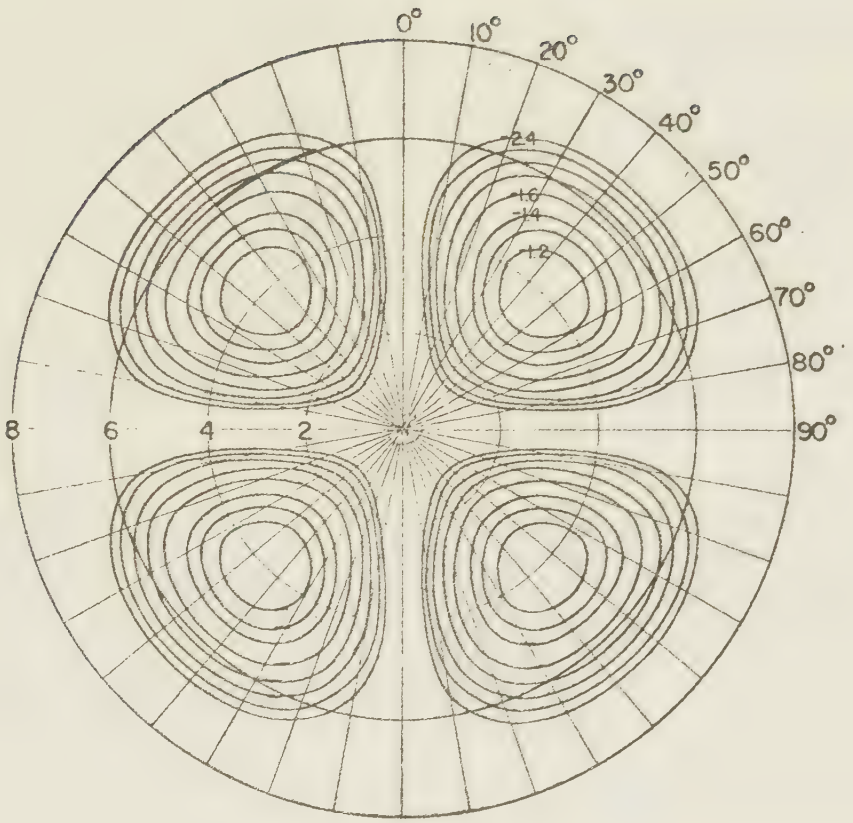


Fig 6 : Diagramme théorique I_{H_V} obtenu pour des disques anisotropes perpendiculaires au faisceau incident.

1) Cas de l'observation dans le plan horizontal

Dans ces conditions les produits $\vec{M}.\vec{O}$ se mettent sous la forme :

$$\vec{M}(\alpha+\beta).\vec{O}_{V_V} = -E_o\left[(\beta-\alpha)(\cos^2\gamma\cos^2\chi+\sin^2\chi)+\beta+\alpha\sin 2\delta\sin^2\chi\cos\gamma\right]$$

$$\vec{M}(\alpha+\beta).\vec{O}_{H_V} = +E_o\left[(\beta-\alpha)\left[\sin^2\gamma\sin\chi\cos\chi\sin\frac{\Theta}{2}+\sin\gamma\cos\gamma\cos\chi\cos\frac{\Theta}{2}\right]\right.$$
$$\left.+2\alpha\sin\delta\cos\delta\left[\cos\gamma(\cos^2\chi-\sin^2\chi)\sin\frac{\Theta}{2}+\sin\gamma\sin\chi\cos\frac{\Theta}{2}\right]\right]$$

$$\vec{M}(\alpha+\beta).\vec{O}_{V_H} = +E_o\left[(\beta-\alpha)\left[\sin^2\gamma\sin\chi\cos\chi\sin\frac{\Theta}{2}-\sin\gamma\cos\gamma\cos\chi\cos\frac{\Theta}{2}\right]\right.$$
$$\left.+2\alpha\sin\delta\cos\delta\left[\cos\gamma(\cos^2\chi-\sin^2\chi)\sin\frac{\Theta}{2}-\sin\gamma\sin\chi\cos\frac{\Theta}{2}\right]\right]$$

$$\vec{M}(\alpha+\beta).\vec{O}_{H_H} = -E_o\left[\cos^2\frac{\Theta}{2}\left[\beta-(\beta-\alpha)\sin^2\gamma\right]-\sin^2\frac{\Theta}{2}\left[\beta-(\beta-\alpha)(1-\sin^2\gamma\sin^2\chi)\right]\right]$$

Si on reporte ces expressions dans la relation (1) en utilisant l'expression de $k\,\vec{r}\,\vec{s}$ donnée par (2) et que l'on intègre sur toute la surface du disque, (voir appendice A), on obtient les expressions des amplitudes diffusées cor respondant à une orientation du disque par rapport au faisceau incident.

$$E_{V_V} = 2K E_o A \frac{J_1(\omega')}{\omega'}\left[\beta-(\beta-\alpha)(1-\sin^2\gamma\cos^2\chi)\right] \qquad (20)$$

$$E_{H_V} = -2K E_o A \frac{J_1(\omega')}{\omega'}(\beta-\alpha)\left[\sin^2\gamma\sin\chi\cos\chi\sin\frac{\Theta}{2}+\sin\gamma\cos\gamma\cos\chi\cos\frac{\Theta}{2}\right] \qquad (21)$$

$$E_{V_H} = -2K E_o A \frac{J_1(\omega')}{\omega'}(\beta-\alpha)\left[\sin^2\gamma\sin\chi\cos\chi\sin\frac{\Theta}{2}-\sin\gamma\cos\gamma\cos\chi\cos\frac{\Theta}{2}\right] \qquad (22)$$

$$E_{H_H} = 2K E_o A \frac{J_1(\omega')}{\omega'}\left[\beta\cos\Theta-(\beta-\alpha)\left[\cos^2\frac{\Theta}{2}(1+\cos^2\chi\sin^2\gamma)+\sin^2\chi\sin^2\gamma-1\right]\right] \qquad (23)$$

où $A = \pi R^2$ est la surface du disque

$$\omega' = \frac{4\pi R}{\lambda}\sin\frac{\Theta}{2}\sin\gamma \qquad (24)$$

et $J_1(\omega')$ la fonction de Bessel d'ordre 1.

Les intensités diffusées observées correspondent aux moyennes des carrés des amplitudes diffusées pour toutes les orientations possibles de la particule. Elles sont données par les relations suivantes :

$$I_{V_V} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} E^2_{V_V} \sin\gamma \, d\gamma \, d\chi \tag{25}$$

$$I_{H_V} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} E^2_{H_V} \sin\gamma \, d\gamma \, d\chi \tag{26}$$

$$I_{V_H} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} E^2_{V_H} \sin\gamma \, d\gamma \, d\chi \tag{27}$$

$$I_{H_H} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} E^2_{H_H} \sin\gamma \, d\gamma \, d\chi \tag{28}$$

L'intégration suivant χ peut être effectuée aisément tandis que la moyenne sur les angles γ s'obtient plus difficilement. Tous calculs faits, on arrive aux expressions suivantes :

$$I_{V_V} = K^2 E_o^2 A^2 \frac{2}{k^2} \left[\beta^2 I_1 + (\beta-\alpha)^2 \left[I_1 - I_2 + \frac{3}{16} I_3 \right] - \beta(\beta-\alpha) \left[2I_1 - I_2 \right] \right] \tag{29}$$

$$I_{H_V} = I_{V_H} = K^2 E_o A^2 (\beta-\alpha)^2 \frac{1}{k^2} \left[(I_2 - I_3) + \sin^2 \frac{\Theta}{2} \left(\frac{5}{4} I_3 - I_2 \right) \right] \tag{30}$$

$$I_{H_H} = K^2 E_o^2 A^2 \frac{2}{k^2} \left[\beta^2 I_1 \cos^2\Theta + (\beta-\alpha)^2 \left[I_3 - \sin^2\frac{\Theta}{2} (2I_2 + I_3) + \sin^4\frac{\Theta}{2} (I_1 + I_2 + \frac{3}{8} I_3) \right] \right.$$
$$\left. -2\beta(\beta-\alpha)\cos\Theta \left[I_2 - \sin^2\frac{\Theta}{2} (I_1 + \frac{I_2}{2}) \right] \right] \tag{31}$$

où $k = \frac{4\pi R}{\lambda} \sin\frac{\Theta}{2}$ (32)

et $I_1 = \int_0^{\pi} \frac{J_1^2 (k\sin\gamma)}{\sin\gamma} d\gamma$; $I_2 = \int_0^{\pi} J_1^2 (k \sin\gamma) \sin\gamma \, d\gamma$; $I_3 = \int_0^{\pi} J_1^2 (k \sin\gamma) \sin^3\gamma \, d\gamma$ (33)

De ces trois intégrales, seule la première peut être résolue analytiquement. Les deux autres peuvent se mettre sous la forme de séries de fonctions de Bessel qui convergent rapidement (9), de sorte que leur calcul numérique est possible. Ainsi :

$$I_1 = \left[1 - \frac{J_1(2k)}{k} \right] \tag{34}$$

$$I_2 = \frac{1}{k} \int_0^{2k} J_2(t)dt = \frac{2}{k} \left[J_3(2k) + J_5(2k) + \ldots\ldots\ldots \right] = \frac{2}{k} \sum_{n=0}^{\infty} J_{3+2n}(2k) \tag{35}$$

$$I_3 = \frac{1}{2k} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(n+\frac{1}{2}) \cdot \Gamma(3+n)}{n!\ \Gamma(\frac{7}{2}+n)} (3+2n)\, J_{3+2n}(2k) \tag{36}$$

On obtiendra le supplément d'intensité diffusée par des disques placés dans un milieu de polarisabilité α_s en remplaçant α et β par $\alpha - \alpha_s$ et $\beta - \alpha_s$

De plus, si l'on introduit les quantités :

$\alpha_o = \frac{2\alpha + \beta}{3}$ qui représente la polarisabilité moyenne de la particule, et (37)

$\delta = \frac{\beta - \alpha}{3(\alpha_o - \alpha_s)}$ qui caractérise l'anisotropie de la particule placée dans le milieu de polarisabilité α_s, (38)

on aboutit aux expressions suivantes :

$$I_{V_V} = K^2(\alpha_o - \alpha_s)^2 E_o^2 A^2 \frac{2}{k^2} \left[I_1 + \delta(3I_2 - 2I_1) + \delta^2(I_1 - 3I_2 + \frac{27}{8} I_3) \right] \tag{39}$$

$$I_{H_V} = K^2(\alpha_o - \alpha_s)^2 E_o^2 A^2 \frac{9\delta^2}{k^2} \left[I_2 - I_3 + \sin^2\frac{\Theta}{2} (\frac{5}{4} I_3 - I_2) \right] \tag{40}$$

$$I_{H_H} = K^2(\alpha_o - \alpha_s)^2 E_o^2 A^2 \frac{2}{k^2} \left[I_1 \cos^2\Theta - \delta \cos\Theta (2 - \sin^2\frac{\Theta}{2})(3I_2 - 2I_1) + \delta^2 \left[(2 - \sin^2\frac{\Theta}{2})^2 (I_1 - 3I_2) + 9I_3 (1 - \sin^2\frac{\Theta}{2} + \frac{3}{8}\sin^4\frac{\Theta}{2}) \right] \right] \tag{41}$$

Si dans ces expressions, $\delta = o$, on retrouve pour I_{V_V} la formule établie par Kratky et Porod . (10) pour des disques isotropes. Dans ce cas, la composante I_{H_H} se met sous la forme simple $I_{H_H} = I_{V_V} \cos^2 \Theta$ alors que I_{H_V} est nul quel que soit Θ.

On obtient facilement la valeur absolue de l'intensité diffusée en comparant l'expression à angle nul à celle d'un ensemble de dipoles ponctuels. On montre alors que pour un ensemble de particules, il convient de remplacer $K^2 (\alpha_o - \alpha_s)^2 E_o^2 A^2$ par :

$$\frac{2\pi^2 n_s^2}{\lambda_o^4 N_A} \left[\frac{n - n_s}{\rho}\right]^2 c M = K' c M \qquad (42)$$

où λ_o est la longueur d'onde de la lumière utilisée dans le vide.

NA le nombre d'Avogadro

n l'indice de réfraction moyen du disque

n_s l'indice du milieu entourant les disques

ρ la densité des particules

M leur masse moléculaire

c la concentration en gr/cm^3 des particules diffusantes.

Discussion des résultats

a) Allure des courbes

Il est difficile de mettre en évidence l'influence de l'anisotropie sur les composantes I_{V_V}, I_{H_V} et I_{H_H} à partir des expressions 39, 40 et 41. Il sera plus aisé d'aborder cette discussion à l'aide de courbes théoriques de répartition angulaire d'intensité diffusée obtenues par des calculs numériques. Pour celà, nous nous sommes servis des expressions de I_1, I_2 et I_3 données précédemment (34, 35 et 36).

I_1 est calculable à partir des tables numériques donnant $J_1(2k)$.

I_2 et I_3 se mettent sous la forme de sommes de fonctions de Bessel d'ordre impair qui convergent rapidement (9) :

$$I_2 = \frac{2}{k}\left[J_3(2k) + J_5(2k) + J_7(2k) + \ldots\ldots\ldots\right] \tag{43}$$

$$I_3 = \frac{1}{k}\left[1,6\,J_3(2k) + 1,14\,J_5(2k) + 1,06\,J_7(2k) + 1,038\,J_9(2k) + 1,025\,J_{11}(2k) + \ldots\ldots\ldots\right] \tag{44}$$

Pour les plus grandes valeurs de k utilisées, il faut pousser le développement jusqu'à l'ordre 41 pour avoir des valeurs des fonctions de Bessel n'excédant pas le millième.

Nous avons effectué les calculs dans les cas particuliers suivants : $\delta = 0$ $\delta = +0,5$ $\delta = -0,5$ et pour les valeurs de $\frac{D}{\lambda}$ suivantes 0,1 ; 0,3 ; 0,5 ; 1 ; 3 ; 5 qui sont de l'ordre de celles que l'on rencontre lorsque l'on étudie les suspensions de cristaux lamellaires de polymères cristallins, D étant le diamètre des disques.

- Sur la figure 7, nous avons représenté les variations de $\log I_{VV}$ en fonction de k. Les répartitions angulaires obtenues pour $\delta = \pm 0,5$ divergent assez rapidement de la répartition obtenue pour des disques isotropes. L'évaluation des dimensions à partir du facteur de disymétrie observé pourra être entâchée d'une erreur d'autant plus importante que les particules seront plus anisotropes et de dimensions plus grandes.

- La figure 8 représente les variations de $\log I_{HV}$ en fonction de $\sin\frac{\Theta}{2}$ pour différentes valeurs de $\frac{D}{\lambda}$. On peut remarquer que la partie accessible à l'expérience ($30° \leqslant \Theta \leqslant 142°5$) présente un changement de concavité pour une valeur de $\frac{D}{\lambda}$ voisine de 1.

- Sur la figure 9, nous avons porté les variations de log I_{H_H} en fonction de $\sin \frac{\Theta}{2}$ pour $\delta = 0$ et $\delta = \pm 0,5$ et de plus pour différentes valeurs de $\frac{D}{\lambda}$.

Si δ est différent de zéro, on constate que le minimum se trouve déplacé de la position $\Theta = 90°$ qu'il occupe pour $\delta = 0$, soit vers des valeurs de Θ inférieures à 90° si le signe de l'anisotropie est négatif soit vers les valeurs supérieures à 90° si δ est positif. Il est à remarquer que ce sens de variation est inversé par rapport à celui prévu pour des bâtonnets anisotropes à partir des expressions de Horn (11). Enfin, quelque soit le signe de δ , ce minimum est d'autant plus distant de $\Theta = 90°$ que le rapport $\frac{D}{\lambda}$ est plus grand. L'étude expérimentale de I_{H_H} devrait donc nous donner un moyen de préciser le signe de δ .

Les valeurs des intensités reportées sur les figures précédentes ont d'ailleurs été normées aux valeurs obtenues à angle de diffusion nul, soit $K' c M (1 + \frac{4}{5} \delta^2)$ pour I_{V_V} et I_{H_H} et $K' c M \frac{3}{5} \delta^2$ pour I_{H_V} afin de rendre la comparaison des courbes plus aisée.

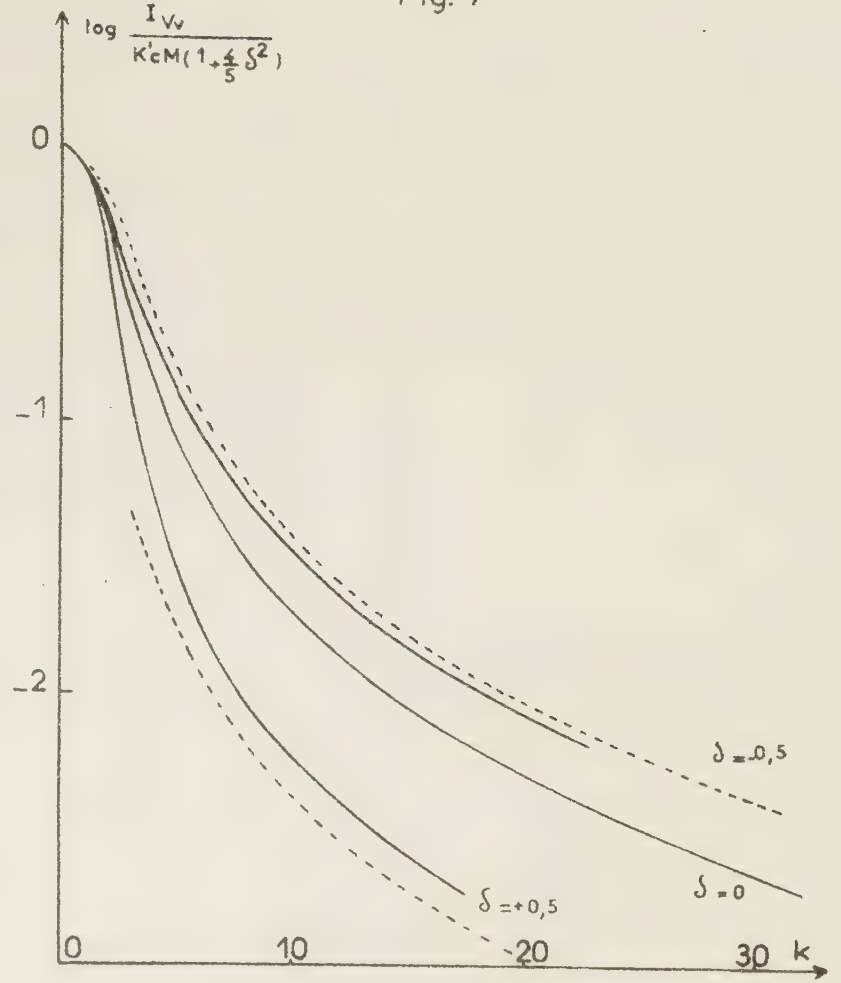
b) Etude des intensités diffusées au voisinage de $\Theta = 0$

Les expressions des intensités diffusées pour des valeurs de Θ peu différentes de zéro s'obtiennent en remplaçant dans les expressions générales 39, 40 et 41 la fonction $J_1 (k \sin \gamma)$ par son développement pour les petites valeurs de l'argument, soit :

$$J_1(k \sin \gamma) = \frac{k \sin \gamma}{2} - \frac{(k \sin \gamma)^3}{1^2 \cdot 2} + \ldots\ldots\ldots$$

L'intégration se fait ensuite termes à termes et conduit aux résultats suivants :

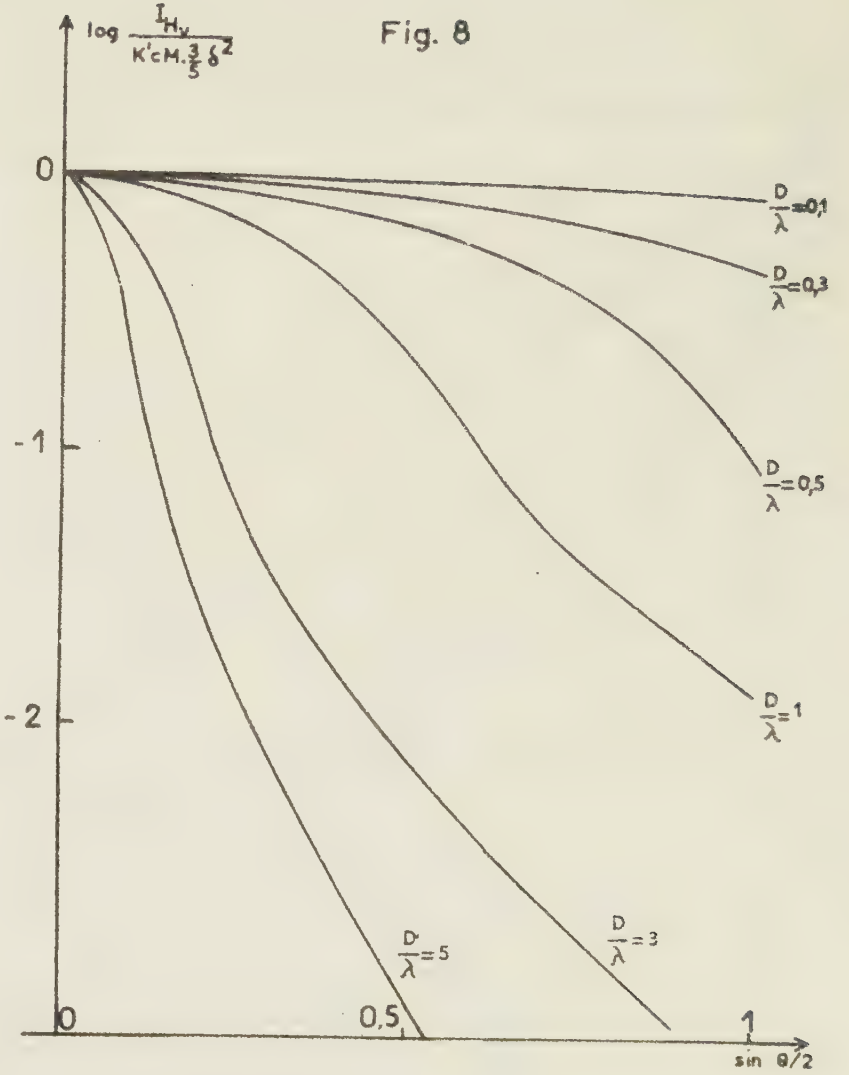
Fig. 7



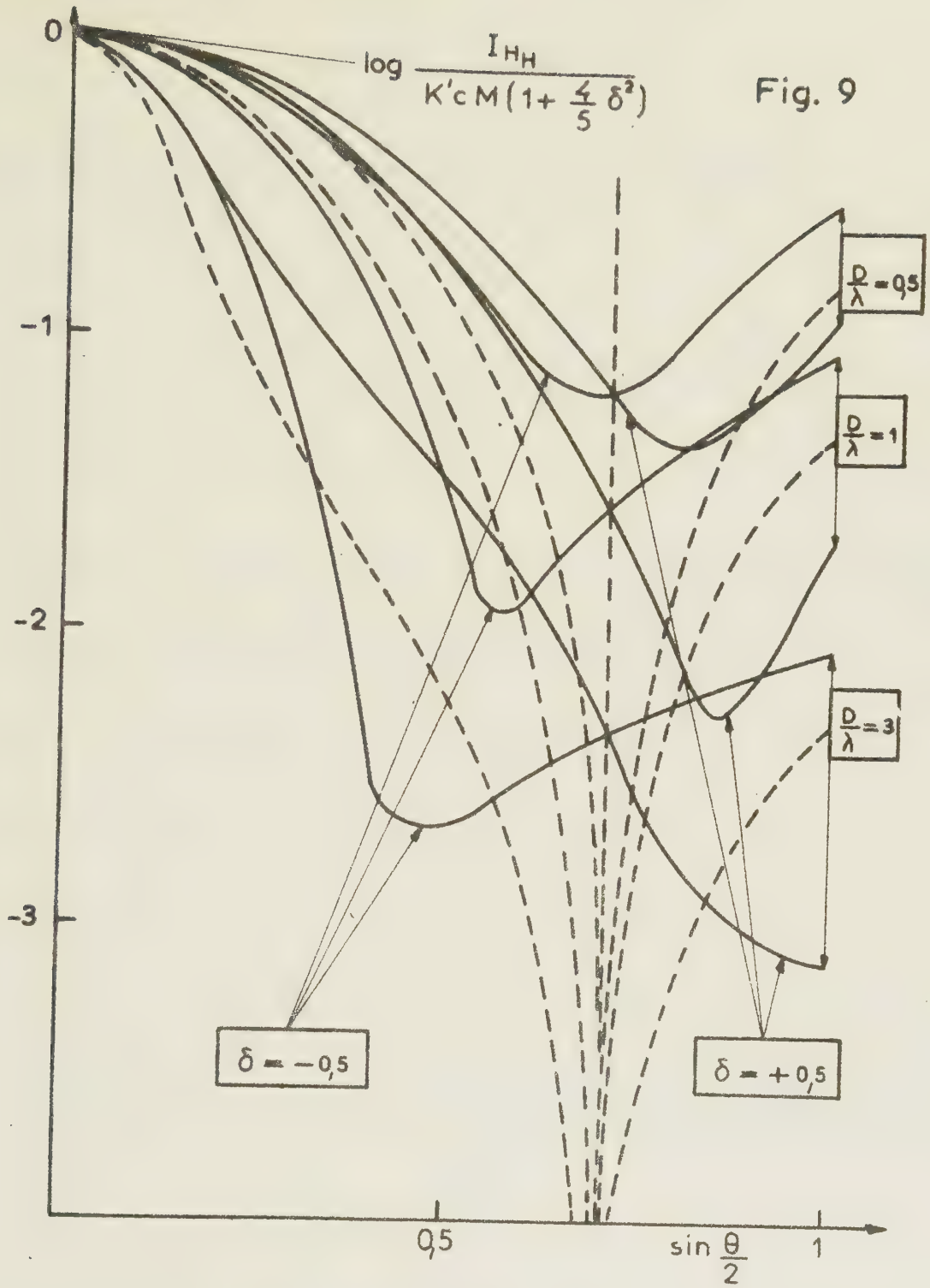
Variation de log I_{V_V} en fonction de

$$k = \frac{4\pi R}{\lambda} \sin\frac{\Theta}{2}$$

Fig. 8



Variation de log I_{H_V} en fonction de sin $\frac{\Theta}{2}$



Variation de log I_{H_H} en fonction de sin $\frac{\Theta}{2}$

$$(I_{V_V})_{\Theta\to o} = K'cM\left[(1+\frac{4}{5}\delta^2) - \frac{h^2}{3}\frac{R^2}{2}(1+\frac{2}{5}\delta+\frac{32}{35}\delta^2)\right] \quad (45)$$

$$(I_{H_V})_{\Theta\to o} = K'cM\,\frac{3}{5}\,\delta^2\left[1-\frac{h^2R^2}{7}\right] \quad (46)$$

$$(I_{H_H})_{\Theta\to o} = K'cM\left[(1+\frac{4}{5}\delta^2) - \frac{h^2}{3}\frac{R^2}{2}(1-\frac{4}{5}\delta+\frac{4}{7}\delta^2)\right] \quad (47)$$

$$\text{où } h = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\frac{\Theta}{2} \quad (48)$$

On peut alors calculer à partir de ces expressions, l'intensité diffusée en lumière naturelle, I_N, au voisinage de l'origine en utilisant la relation

$I_N = I_{V_V} + 2\,I_{H_V} + I_{H_H}$ on aboutit ainsi à l'expression suivante :

$$(I_N)_{\Theta\to o} = 2\,K'cM\left[(1+\frac{7}{5}\delta^2) - \frac{h^2}{3}\frac{R^2}{2}(1-\frac{\delta}{5}+\frac{44}{35}\delta^2)\right] \quad (49)$$

A angle nul, les expressions 45 et 46 se réduisent à :

$$(I_{V_V})_{\Theta\to o} = K'cM(1+\frac{4}{5}\delta^2) \text{ et } (I_{H_V})_{\Theta\to o} = K'cM\,\frac{3}{5}\,\delta^2 \quad (50) \text{ et } (51)$$

et si on représente ces fonctions en portant $\sin^2\frac{\Theta}{2}$ en abcisse, nous pourrons déduire de l'extrapolation à angle nul la masse moléculaire M des particules si l'on connait leur concentration c et leur anisotropie δ. L'anisotropie est déduite du facteur de dépolarisation ρ_v défini par

$$\rho_v = \left[\frac{I_{H_V}}{I_{V_V}}\right]_{\Theta=o} = \frac{3\,\delta^2}{5+4\delta^2} \quad (52)$$

Dans cette représentation, la partie initiale de la courbe représentative de ces fonctions sera linéaire et aura comme pente successivement :

pour I_{V_V} : $-\left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)^2 \frac{R^2}{6} \frac{5 + 2\delta + \frac{32}{7}\delta^2}{5 + 4\delta^2} = -\left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)^2 \frac{\overline{\rho^2}}{3}$ A (53)

pour I_{H_V} : $-\left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)^2 \frac{R^2}{7} = -\left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)^2 \frac{\overline{\rho^2}}{3}$ B (54)

et pour I_N : $-\left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)^2 \frac{R^2}{6} \frac{5 - \delta + \frac{44}{7}\delta^2}{5 + 7\delta^2} = -\left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)^2 \frac{\overline{\rho^2}}{3}$ C (55)

où $\left[\overline{\rho^2}\right]^{1/2}$ est le rayon de giration des particules (dans le cas de disques, $\overline{\rho^2} = \frac{R^2}{2}$).

Si $\delta = 0$, les coefficients A et C sont égaux à l'unité et l'on retrouve la relation classique entre la pente à l'origine et le rayon de giration (12). Si δ n'est pas nul, seule la pente initiale des courbes I_{H_V} est indépendante de δ. Les rayons de giration apparents donnés par la variation de I_{V_V} et I_N seront affectés d'un facteur correctif.

La comparaison des trois pentes proportionnelles à A, B ($=\frac{6}{7}$) et C fournit en principe un moyen de contrôler le signe et la grandeur de δ.

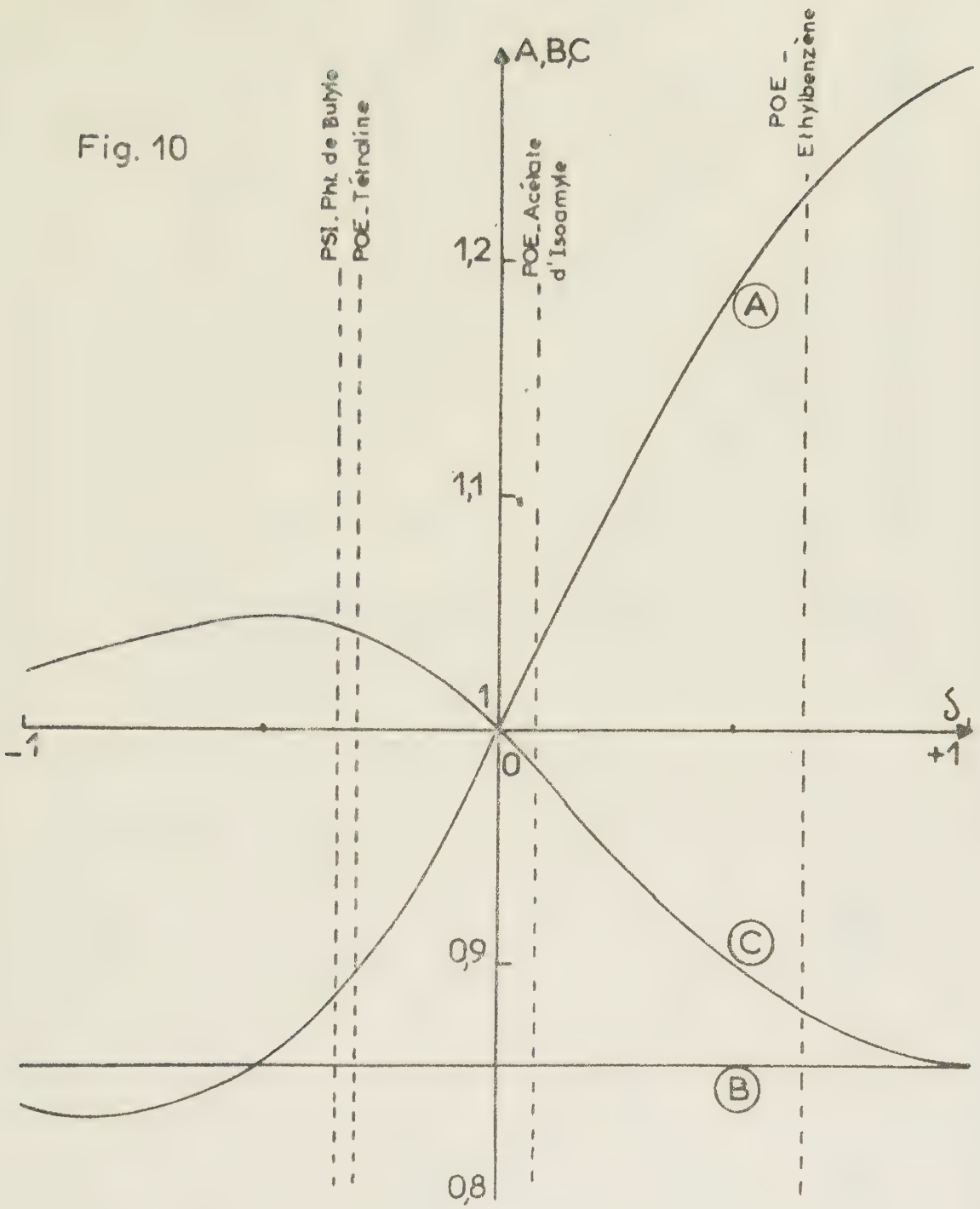
La variation de ces trois coefficients en fonction de δ est représentée sur la figure 10. Si les mesures de rayon de giration sont faites en lumière naturelle, on voit que la correction dûe à l'anisotropie n'excède 10 pour cent que pour des valeurs de δ supérieures à + 0,5 qui sont assez exceptionnelles.

Il est enfin intéressant de comparer ces coefficients à ceux que l'on peut calculer à partir des expressions des intensités diffusées obtenus par Horn (11) pour un modèle de bâtonnet anisotrope. On est conduit dans ce cas aux valeurs suivantes :

$$A' = \frac{5 - 4\delta + \frac{20}{7}\delta^2}{5 + 4\delta^2} \quad ; \quad B' = \frac{9}{7} \quad \text{et} \quad C' = \frac{5 + 2\delta + 13,3\,\delta^2}{5 + 7\,\delta^2}$$

qui sont très différentes des valeurs calculées pour le modèle de disque anisotrope.

Fig. 10



Variation des facteurs correctifs A, B, C des pentes à l'origine de I_{V_V}, I_{H_V} et I_N en fonction de ς .

Fig. 11

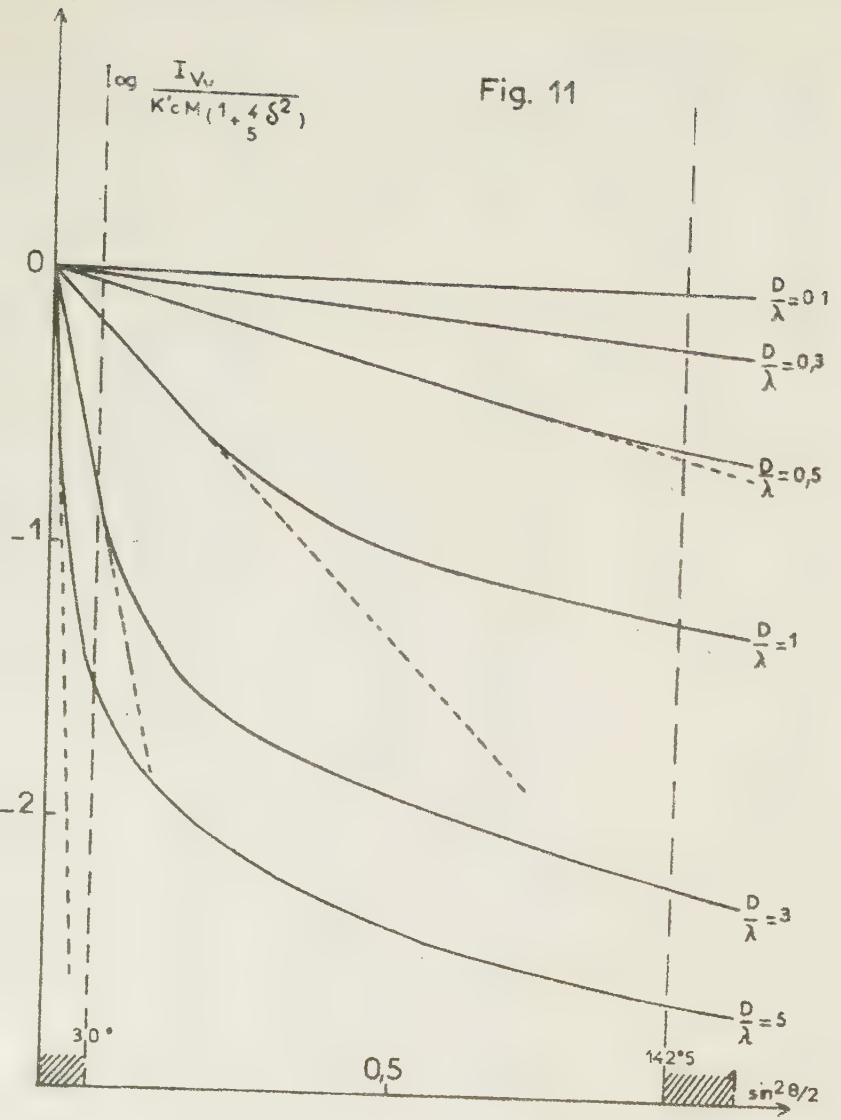
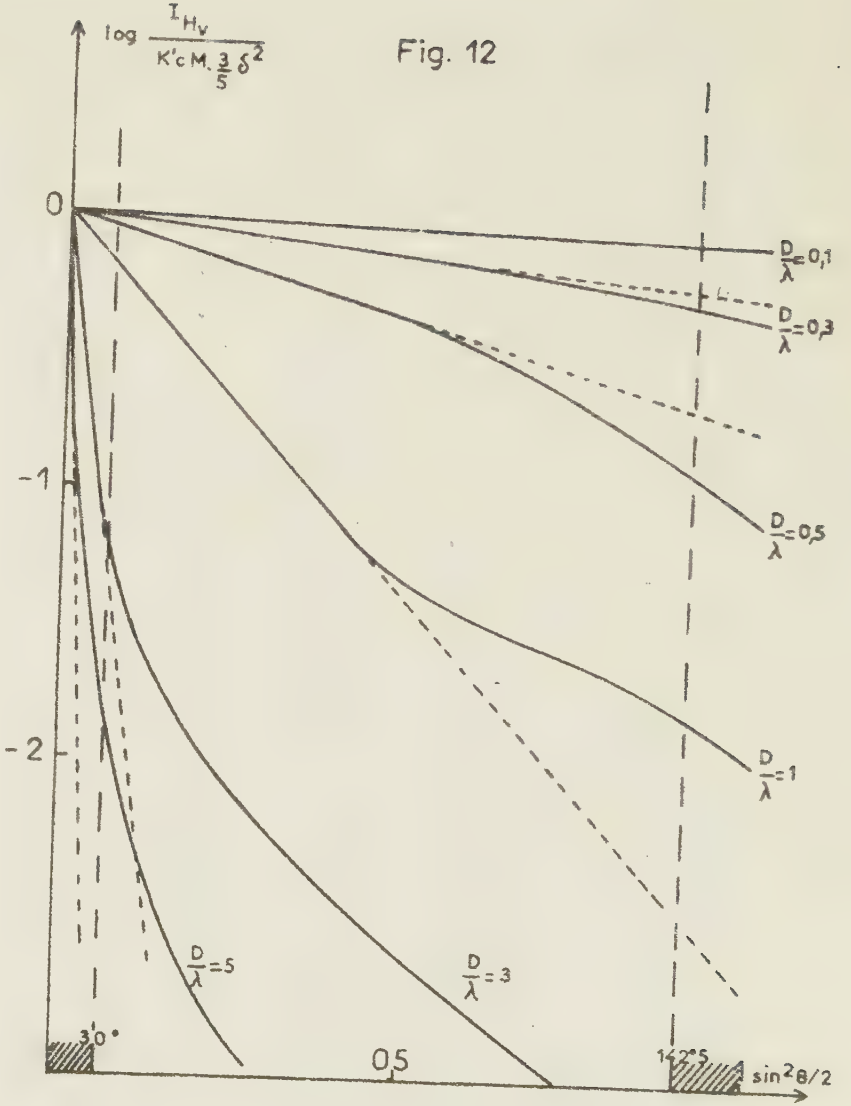


Fig. 12



Variation de log I_{V_V} (δ = O) et de log I_{H_V} ($\delta = \pm$ 0, 5) en fonction de $\sin^2 \frac{\Theta}{2}$

Dans le but de situer le domaine de validité de l'extrapolation linéaire, nous avons tracé sur les figures 11 et 12 les réseaux de courbes log I_{V_V} ($\delta = o$) et log I_{H_V} ($\delta = \pm 0,5$) en fonction de $\sin^2\frac{\Theta}{2}$ pour différentes valeurs de $\frac{D}{\lambda}$. Nous avons de plus, représenté le domaine d'angles ($30° \leqslant \Theta \leqslant 142°5$) accessibles à l'expérience. Nous pouvons alors constater que l' extrapolation linéaire à partir des premiers points expérimentaux sera légitime jusqu'à des valeurs de $\frac{D}{\lambda}$ voisines de 2, cette limite supérieure étant augmentée pour la composante I_{H_V} dont la partie initiale reste linéaire dans un domaine d'angles plus important lorsque le diamètre des particules augmente.

c) Etude du comportement asymptotique.

Lorsque k devient grand, on peut négliger les termes en $\frac{1}{k^3}$ intervenant dans les expressions de I_{V_V} et de I_{H_H} et ainsi les expressions 29 et 31 se réduisent à leur formes asymptotiques suivantes :

$$(I_{V_V})_{\Theta\to\pi} = K^2 E_o^2 A^2 \frac{2}{k^2} (\alpha - \alpha_s)^2 \qquad (56)$$

$$(I_{H_H})_{\Theta\to\pi} = K^2 E_o^2 A^2 \frac{2}{k^2} \left[(\beta - \alpha_s) - \sin^2\frac{\Theta}{2} (\alpha + \beta - 2\alpha_s)\right]^2 \qquad (57)$$

ou si l'on fait apparaître δ

$$(I_{V_V})_{\Theta\to\pi} = K' c M \frac{2}{k^2} (1 - \delta)^2 \qquad (58)$$

$$(I_{H_H})_{\Theta\to\pi} = K' c M \frac{2}{k^2} \left[(1 + 2\delta) - \sin^2\frac{\Theta}{2} (2 + \delta)\right]^2 \qquad (59)$$

α) Composante I_{V_V}

On retrouve pour la composante I_{V_V} le comportement asymptotique en $\frac{1}{k^2}$ (13)

Nous avons reporté sur la figure 7, en pointillé, la courbe représentative de la fonction (58).

La différence avec la courbe théorique calculée est accentuée par la représentation logarithmique, mais peut être cependant dûe au fait que les valeurs de k atteintes sont encore trop petites pour justifier l'approximation de départ ou encore à une évaluation trop imprécise des intégrales I_2 et I_3.

La quantité $(I_{VV})_{\Theta\to\pi} \cdot \sin^2 \frac{\Theta}{2}$ peut se mettre sous la forme :

$$(I_{VV})_{\Theta\to\pi} \sin^2\frac{\Theta}{2} = K'cM \frac{\lambda^2}{2\pi^2 D^2} (1-\delta)^2 = K'c \frac{\lambda^2}{8\pi} \frac{M}{S} (1-\delta)^2 \qquad (60)$$

où S est la surface d'un disque.

Ainsi, pour un ensemble de disques d'épaisseur négligeable, le comportement asymptotique de la fonction $I_{VV} \cdot \sin^2\frac{\Theta}{2}$ représentée en fonction de $\sin^2\frac{\Theta}{2}$ est une droite horizontale. Si l'épaisseur e des disques n'est plus petite devant leurs dimensions latérales, il faut tenir compte des corrélations suivant la direction parallèle à leur axe. Porod (13) a effectué le calcul dans le cas de disques épais et isotropes de grandes dimensions et aboutit à une expression de la forme :

$$I \cdot \sin^2\frac{\Theta}{2} = K'cM \frac{\lambda^2}{2\pi^2 D^2} \exp\left[-\frac{\left(\frac{2\pi e}{\lambda}\sin\frac{\Theta}{2}\right)^2}{3}\right] \qquad (61)$$

valable dans les conditions suivantes :

$$\frac{2\pi D}{\lambda}\sin\frac{\Theta}{2} \gg 1 \qquad D \gg e \text{ et } \frac{2\pi e}{\lambda}\sin\frac{\Theta}{2} < 1 \qquad (62)$$

Si l'on représente le logarithme de cette fonction en fonction de $\sin^2\frac{\Theta}{2}$, nous n'aurons plus une droite horizontale, mais une droite de pente $\left(\frac{2\pi e}{\lambda}\right)^2 \cdot \frac{0,4343}{3}$.

L'allure du comportement asymptotique de I_{VV} pourra donc servir de critère de validité en ce qui concerne l'épaisseur des particules étudiées. L'expression (60) où apparaît le rapport $\frac{M}{S}$ ne fait intervenir que l'épaisseur et exclut l'influence du contour des particules.

L'expression (60) montre que l'ordonnée à l'origine de l'asymptote de I_{V_V} obtenue dans le cas de disques minces est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée.

Il en est de même pour l'extrapolation à l'origine de la courbe de répartition angulaire, comme le montre l'expression (50) :

Il est alors intéressant de former le rapport :

$$\frac{(I_{V_V})_{\Theta = 0}}{(I_{V_V})_{\Theta \to \pi} \sin^2 \frac{\Theta}{2}} = \frac{1 + \frac{4}{5}\delta^2}{(1 - \delta)^2} \quad 2\pi^2 \left(\frac{D}{\lambda}\right)^2 \qquad (63)$$

Cette relation est spécifique du modèle de disques minces et fait intervenir à la fois l'épaisseur et le diamètre des particules. Sa vérification à partir des dimensions déduites du rayon de giration tiré de la pente initiale constitue un critère de validité du modèle.

Enfin, si dans l'expression (60) on remplace la concentration par sa valeur $c = \frac{nM}{N_A}$ et la masse moléculaire M par $\frac{\pi D^2}{4} e \rho N_A$, n étant le nombre de particules par unité de volume, on voit que l'ordonnée à l'origine de $(I_{V_V})_{\Theta \to \pi} \cdot \sin^2 \frac{\Theta}{2}$ est proportionnelle à D^2.

De ce fait, si l'on représente le logarithme de cette quantité en fonction de log D tiré du rayon de giration, on obtiendra une droite de pente 2.

Le même calcul effectué sur l'expression (50) donnant l'extrapolation à l'origine de I_{V_V}, montre que $(I_{V_V})_{\Theta=0}$ est proportionnel à D^4 et que son logarithme représenté en fonction de log D sera une droite de pente 4.

La mise en évidence d'un tel comportement, pour des particules de la forme "disque mince", caractérisera une invariance de leur épaisseur.

$(I_V)_{\Theta \to \pi} \cdot \sin^2 \frac{\Theta}{2}$ et $(I_V)_{\Theta = o}$ étant tous deux proportionnels au carré de l'épaisseur, une augmentation de celle-ci se répercutera donc par des pentes supérieures à 2 et 4 dans la représentation proposée.

Il reste maintenant à examiner l'incidence que peut avoir sur ces résultats la polydispersité en dimensionsdes disques. Parmi les n disques par unité de volume supposons qu'il y en ait n_i de dimension D_i et qu'ils aient tous même épaisseur. La pente à l'origine conduit à une moyenne de la forme :

$$D_{or} = \left[\frac{\sum_{o}^{n} n_i \, D_i^6}{\sum_{o}^{n} n_i \, D_i^4} \right]^{1/2} \tag{64}$$

L'intensité asymptotique $(I_V)_{\Theta \to \pi} \cdot \sin^2 \frac{\Theta}{2}$ par contre fait intervenir une moyenne du type :

$$D_{\Theta \to \pi} = \left[\frac{\sum_{o}^{n} n_i \, D_i^2}{\sum_{o}^{n} n_i} \right]^{1/2} \tag{65}$$

tandis que l'intensité à l'origine $(I)_{\Theta = o}$ dépend d'une moyenne

$$D_{\Theta = o} = \left[\frac{\sum_{o}^{n} n_i D_i^4}{\sum_{o}^{n} n_i} \right]^{1/4} = \left[\frac{\sum_{o}^{n} n_i \, D_i^4}{\sum_{o}^{n} n_i \, D_i^2} \; \frac{\sum_{o}^{n} n_i \, D_i^2}{\sum_{o}^{n} n_i} \right]^{1/4} \tag{66}$$

On montre facilement que : $D_{or} > D_{\Theta \to \pi}$ et $D_{or} > D_{\Theta = o}$ et que la polydispersité en dimensionsprovoque une diminution des pentes dans la représentation de $\log (I_{V_V})_{\Theta \to \pi}$ et $\log (I_{V_V})_{\Theta=o}$ en fonction de $\log (D)$.

β) Composante I_{H_H}

Considérons maintenant l'expression (59) du comportement asymptotique de I_{H_H}. Si les particules sont de grandes dimensions, il est atteint pour des angles de diffusion inférieurs à 90°. La position du minimum de la courbe représentative de I_{H_H} peut alors être déterminée en annulant la dérivée de l'expression (59) par rapport à Θ, ce qui nous conduit à :

$$\sin^2 \frac{\Theta}{2} \text{ min} = \frac{1 + \delta}{2 + \delta} \qquad (67)$$

d'où $\Theta_{min} > 90°$ pour $\delta > o$

$\Theta_{min} = 90°$ pour $\delta = o$

$\Theta_{min} < 90°$ pour $\delta < o$

nous retrouvons ainsi les positions du minimum de I_{H_H} déterminées par le calcul numérique. Il semble donc que, quelles que soient les dimensions et la polydispersité des disques présents dans la solution, les règles qualitatives que nous avons énoncées sur la position du minimum de l'intensité de I_{H_H} restent valables.

γ) Variations de I_{V_V} et de I_{H_H} avec l'indice du milieu extérieur .

On peut facilement, à partir des expressions 56 et 57, mettre en évidence l'influence du paramètre α_s sur I_{V_V} et I_{H_H} afin d'expliquer à l'aide de notre modèle théorique les résultats expérimentaux de Peterlin (14). Cet auteur a montré, en effet, que ces deux composants passent par un minimum lorsque l'indice du milieu où se trouvent placés

des monocristaux de Polyéthylène prend des valeurs égales aux indices principaux du cristal uniaxe équivalent à un monocristal. Cette étude a été faite sur des cristaux de dimensions assez grandes de sorte que nous pourrons supposer que les comportements asymptotiques sont atteints dès les petites valeurs des angles de diffusion.

Dans ces conditions, I_{V_V} et I_{H_H} passent par un minimum lorsque les dérivées des expressions 56 et 57 par rapport à α_s s'annulent ou encore lorsque, respectivement :

$$\alpha - \alpha_s = 0 \qquad \text{et} \quad \sin^2\frac{\Theta}{2}\left[2\alpha_s - (\alpha+\beta)\right] + \beta - \alpha_s = 0$$

Ainsi I_{V_V} passe par un minimum lorsque $\alpha_s = \alpha$ c'est-à-dire lorsque l'indice du milieu n_s a la valeur de l'indice ordinaire du cristal et le minimum de I_{H_H} est obtenu pour $\alpha_s = \beta$, c'est-à-dire lorsque n_s a la valeur de l'indice extraordinaire, mais ceci à la condition que les angles de diffusion soient suffisamment petits pour que le terme en $\sin^2\frac{\Theta}{2}$ apparaissant dans la dérivée de I_{H_H} soit négligeable. Notre calcul nous conduit donc à des conclusions en parfait accord avec les résultats de Peterlin et Meinel, mais avec une restriction : il faut que l'on soit en présence de particules suffisamment grandes pour que le comportement asymptotique de I_{V_V} et de I_{H_H} soit atteint aux petits angles de diffusion. L'étude expérimentale de la variation de ces deux composantes en fonction de l'indice de réfraction du solvant doit donc permettre d'estimer les valeurs des indices principaux des cristaux.

2) Cas de l'observation dans une direction quelconque aux petits angles de diffusion.

A partir des relations (7) et (8), il est facile d'obtenir les expressions des amplitudes diffusées dans un plan faisant l'angle μ avec la verticale. On montre que les composantes de l'intensité diffusée sont reliées aux intensités diffusées dans le plan horizontal $(I)_{90^\circ}$ par :

$$(I_{V_V})_{\mu} = (I_{V_V})_{90°}\sin^4\mu + (I_{H_H})_{90°}\cos^4\mu + 2\sin^2\mu\cos^2\mu\left\langle (E_{V_V})_{90°}(E_{H_H})_{90°}\right\rangle$$

et (68)

$$(I_{H_V})_{\mu} = (I_{H_V})_{90°} + \frac{1}{4}\left[(I_{H_H})_{90°} + (I_{V_V})_{90°} - 4(I_{H_V}) - 2\left\langle (E_{V_V})_{90°}(E_{H_H})_{90°}\right\rangle\right]\cdot$$

$$\sin^2 2\mu \qquad (69)$$

où $\left\langle (E_{V_V})_{90°}(E_{H_H})_{90°}\right\rangle$ est la moyenne pour toutes les orientations de la particule du produit des amplitudes E_{V_V} et E_{H_H} diffusées lorsque $\Theta = 90°$.

Aux petits angles de diffusion, les différents termes intervenant dans les expressions précédentes se mettent sous la forme :

$$(I_{V_V})_{90°} = K' c M \frac{2}{k^2}\left[I_1 + \delta(3I_2 - 2I_1) + \delta^2(I_1 - 3I_2 + \frac{27}{8}I_3)\right] \qquad (70)$$

$$(I_{H_V})_{90°} = K' c M \frac{9\delta^2}{k^2}\left[I_2 - I_3\right] \qquad (71)$$

$$(I_{H_H})_{90°} = K' c M \frac{2}{k^2}\left[I_1 - 2\delta(3I_2 - 2I_1) + \delta^2\left[4(I_1 - 3I_2) + 9I_3\right]\right] \qquad (72)$$

$$\left\langle (E_{V_V})_{90°}(E_{H_H})_{90°}\right\rangle = K'cM\frac{2}{k^2}\left[I_1 - \frac{\delta}{2}(3I_2 - 2I_1) - \frac{\delta^2}{2}\left[4(I_1 - 3I_2) + 9I_3\right]\right] \qquad (73)$$

Nous avons effectué le calcul de la répartition des intensités diffusées $(I_{V_V})_{\mu}$ et $(I_{H_V})_{\mu}$ pour des valeurs de δ égales à $\pm$ 0,5 et représenté, en coordonnées polaires (k, μ), les réseaux des courbes iso-intensité. Sur les figures 13, 14 et 15 sont représentés les diagrammes théoriques ainsi obtenus, le passage d'une courbe à la suivante en s'éloignant du centre correspond à une division de l'intensité par un facteur 2. On peut remarquer que l'orientation générale des diagrammes I_{V_V} dépend du signe de δ. Si δ est positif, le diagramme est orienté suivant une direction parallèle au plan de polarisation, si δ est négatif, il l'est suivant une direction perpendiculaire.

Le diagramme I_{H_V} ne dépend pas du signe de l'anisotropie et présente quatre maxima orientés à 45° des directions de polarisations. Contrairement aux diagrammes relatifs aux sphères anisotropes et aux disques anisotropes perpendiculaires au faisceau incident (7, 8) on ne relève aucun maximum lorsqu'on se déplace sur l'une des branches à 45° des plans de polarisation. On peut remarquer aussi la présence d'une tache centrale inexistante dans les autres cas.

Ces diagrammes théoriques se présentent sous un aspect assez semblable à celui proposé par Stein (15) et ses collaborateurs pour des bâtonnets anisotropes orientés au hasard avec la différence que l'effet du signe de δ sur la direction de l'allongement des diagrammes est inversé.

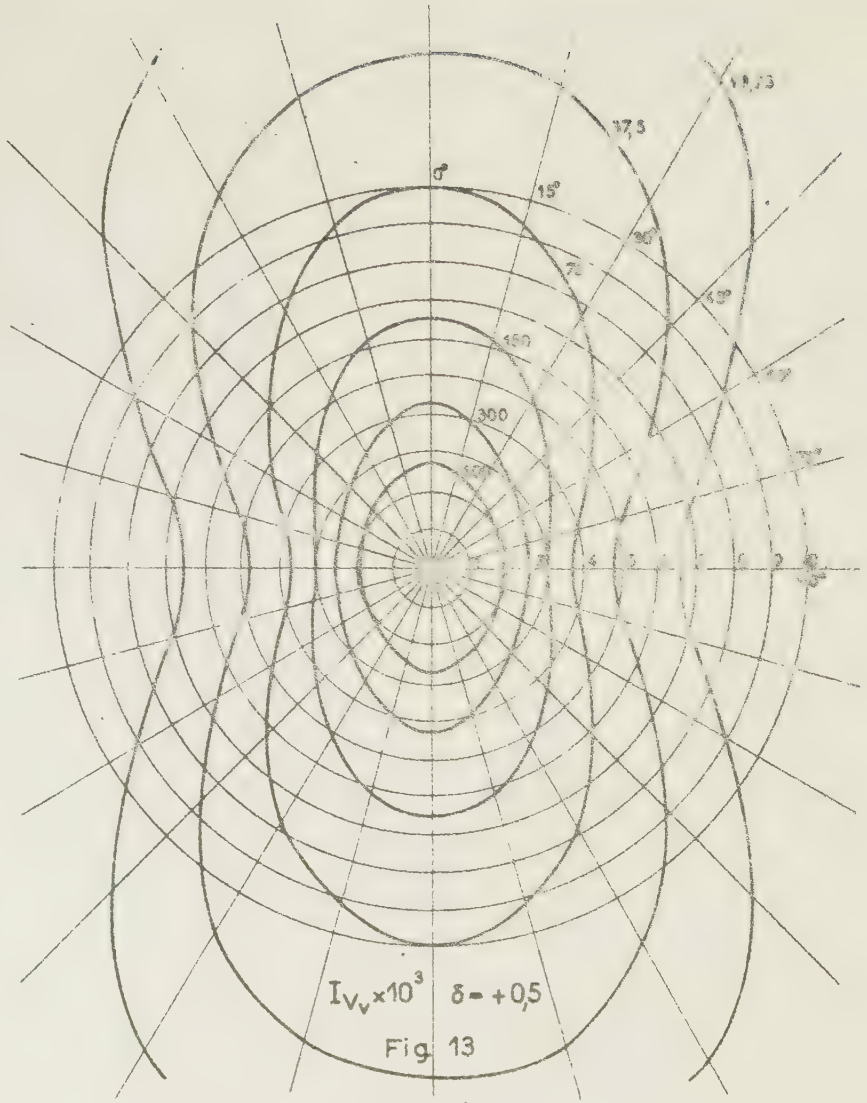


Fig. 13

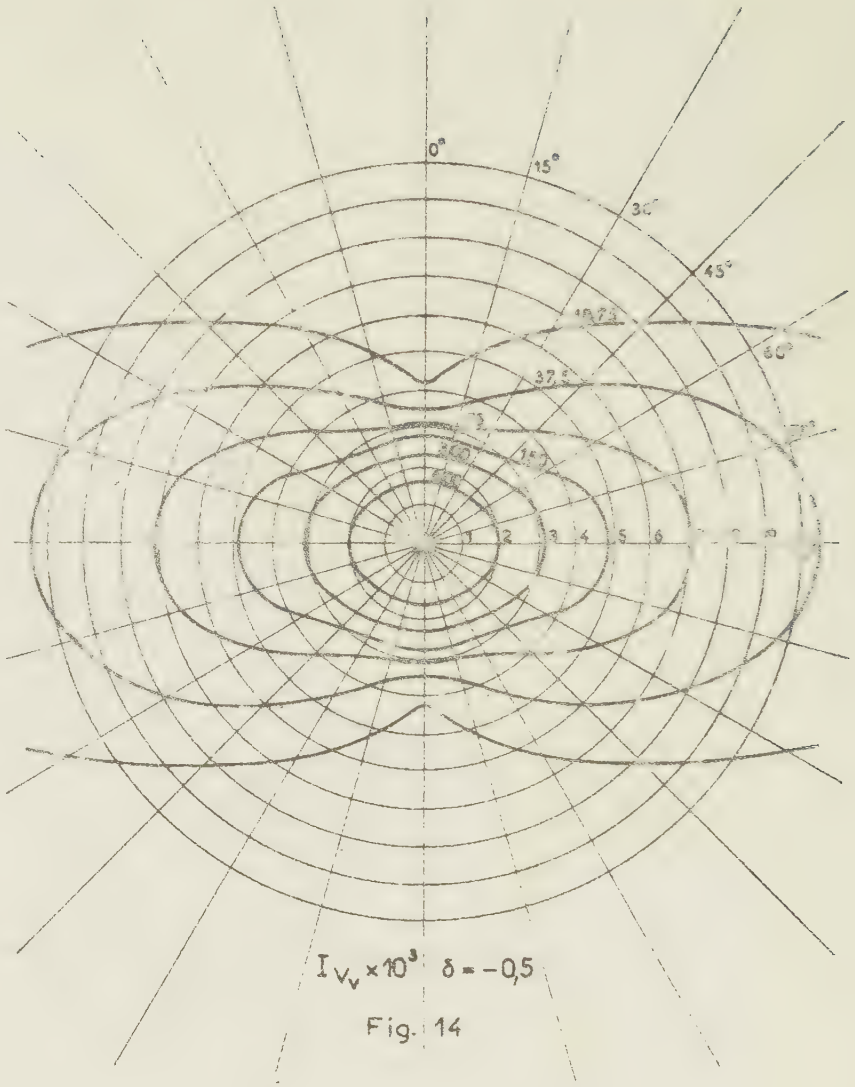


Fig. 14

Diagrammes théoriques I_{V_V} de diffusion de la lumière aux petits angles par des disques isotropes dans leur plan et orientés au hasard.

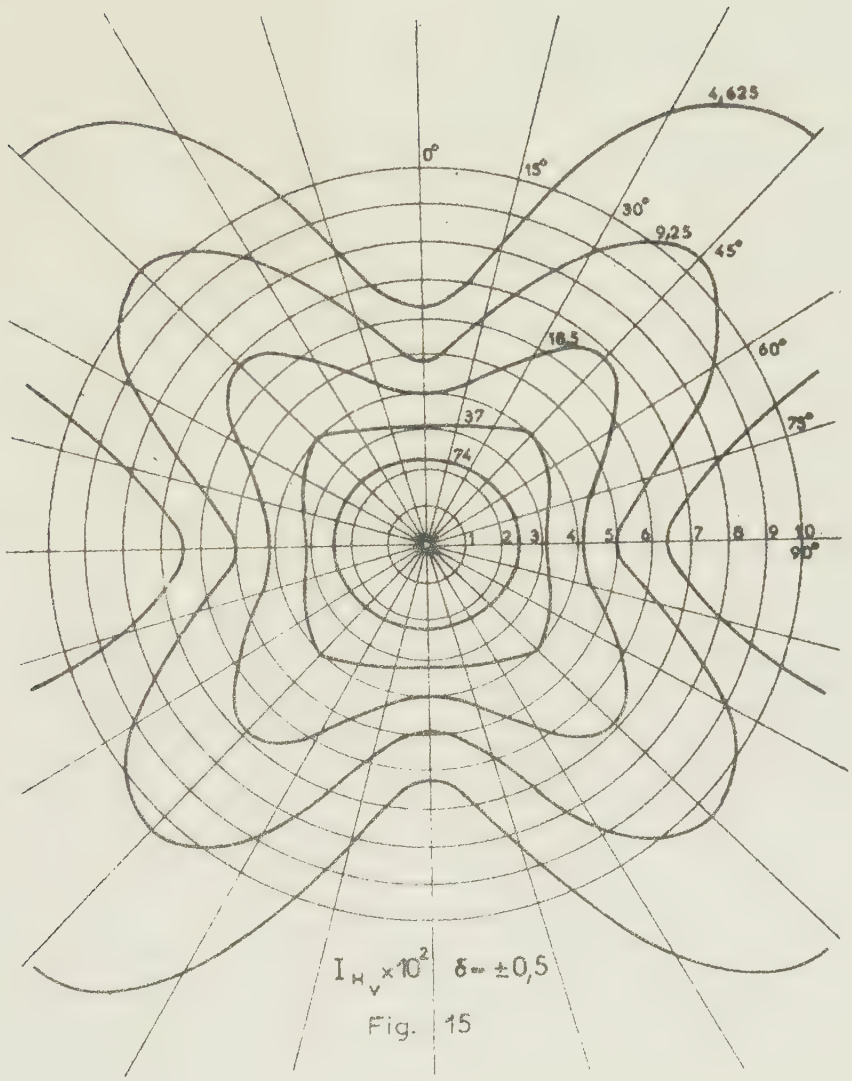


Fig. 15

Diagramme théorique I_{HV} de diffusion de la lumière aux petits angles par des disques isotropes dans leur plan et orientés au hasard.

I I I

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DIFFUSION DE LA LUMIERE

AUX PETITS ANGLES PAR LES FILMS DE POLYSTYRENE

ISOTACTIQUE - METHODE PHOTOGRAPHIQUE

A) MONTAGE EXPERIMENTAL

L'appareil utilisé est semblable à celui décrit par Plaza et Stein (16) et un schéma de principe en est donné sur la figure 16. Un trou source de 0,2 mm de diamètre est violemment éclairé par un arc à vapeur de mercure haute pression (Philips SP 500). Un objectif de 25 mm de focale permet de projeter l'image de cette source à environ 50 cm. Sur le trajet du faisceau lumineux sont placés : un filtre isolant la raie verte ($\lambda = 546$ mμ), des diaphragmes et des filtres polaroïdes. La trace du faisceau lumineux sur le film de polymère a un diamètre de 2,8 mm. La distance entre le film de polymère et la plaque photographique peut varier entre 5 et 30 cm. Les temps d'exposition des plaques photographiques (Kodak Panchro royal, indice de pose 400 ASA) sont de l'ordre de 10 secondes. L'angle maximum que l'on peut atteindre est de 18°, ce qui permet de mettre en évidence des particules dont les dimensions sont comprises entre 0,5 μ et 30 μ.

Le porte-échantillon est placé dans une enceinte dont la température est contrôlée au demi-degré par un thermorégulateur du type Coreci.

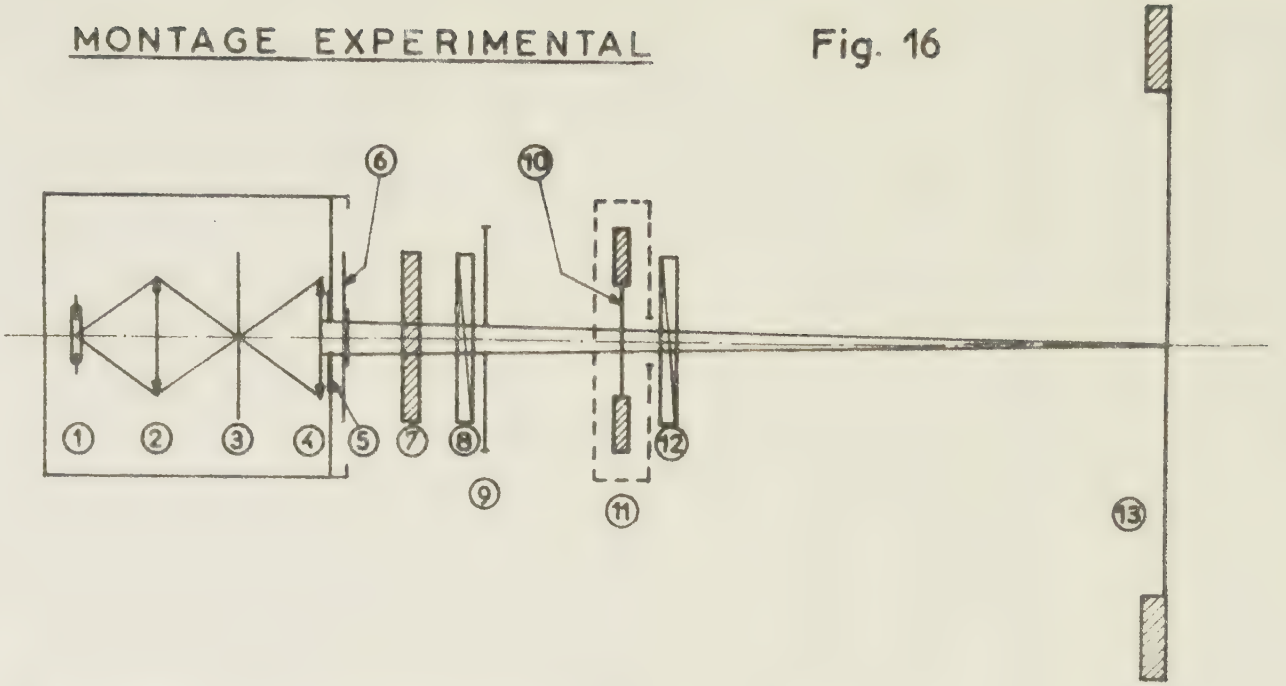
B) CHOIX DU POLYMERE - MODE OPERATOIRE

Notre choix s'est porté sur le Polystyrène Isotactique car ce polymère présente le double avantage d'une vitesse lente de cristallisation (17) permettant de suivre aisément la cinétique de formation des sphérolites et d'une très forte anisotropie que lui confère la présence des noyaux benzèniques devant faciliter l'interprétation des formes caractéristiques des figures de diffusion.

Nous avons utilisé un échantillon de Polystyrène Isotactique fourni par le laboratoire du Professeur Natta. Sa masse moléculaire en poids déterminée par diffusion de la lumière est de 3.10^6, son taux de cristallinité maximum évalué par diffraction des rayons X aux grands angles de Bragg est de l'ordre de 98 %. Sa température de fusion mesurée au microscope polarisant est de 232 °C.

MONTAGE EXPERIMENTAL

Fig. 16



① Lampe à vapeur de mercure SP 500
② Condenseur
③ Trou circulaire (ϕ 0,2 mm)
④ Objectif (f=25mm)
⑤ Iris
⑥ Obturateur
⑦ Filtre monochromatique (λ = 5460 Å)
⑧ Polariseur
⑨ Diaphragme
⑩ Film
⑪ Enceinte thermostatée
⑫ Analyseur
⑬ Ecran ou plaque photographique

Schéma de principe de l'appareil de diffusion de la lumière aux petits angles.

Les films sont préparés par fusion du polymère à 250°C entre deux lamelles couvre-objets de microscope ; leur épaisseur mesurée au microscope est de l'ordre de 20 μ . Cette fusion est effectuée dans un four auxilliaire dont la température est contrôlée par un thermorégulateur Coreci. Les films sont ensuite placés dans l'enceinte thermostatée de l'appareil de diffusion de la lumière où la cristallisation est effectuée à la température choisie. Cette cristallisation peut être arrêtée facilement à un stade donné en trempant l'échantillon à température ordinaire où la vitesse de cristallisation est nulle.

C) RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

1) Légitimation du modèle de disque anisotrope

a) Influence de l'indice de réfraction du milieu entourant les sphérolites

Les expressions théoriques 13 et 16 de I_{VV} relatives à des disques et à des sphères anisotropes qui ont été données plus haut se présentent sous la forme d'une somme de trois termes où apparaissent en facteur respectivement $(\alpha_t-\alpha_s)$, $(\alpha_r-\alpha_s)$ et $(\alpha_t-\alpha_r)$; $\alpha_t, \alpha_r, \alpha_s$ étant les polarisabilités tangentielles et radiales des particules anisotropes et α_s la polarisabilité du milieu qui les entoure. L'importance relative de ces termes détermine l'orientation du diagramme de diffusion. Le moyen le plus simple pour faire varier expérimentalement ces paramètres consiste à faire varier α_s en modifiant l'indice du milieu entourant les cristaux. Nous avons mis à profit la possibilité de mettre en solution la partie amorphe d'un Polystyrène Isotactique partiellement cristallisé, la partie cristalline restant totalement insoluble. Le solvant étant en très large excès par rapport à la partie amorphe du polymère dissout, on pourra considérer avec une bonne approximation que l'indice du milieu extérieur aux cristaux est celui du solvant utilisé. Il est évident que ce procédé peut être critiqué, car il n'est pas exclu que les parties amorphes contenues dans les sphérolites se gonflent elles aussi. Si elles se gonflent sans changer les dimensions celà n'a aucune importance car celà revient à ajouter une diffusion isotrope négligeable par rapport à la diffusion de l'échantillon. Par contre, si par cette opération on disloquait les sphérolites, celà enlèverait toute signification à notre analyse.

Il semble d'après nos observations au microscope et d'après les résultats de nos mesures de diffusion de la lumière qu'il n'en soit rien.

Le choix des solvants est évidemment déterminé par les valeurs de α_t et α_r, celles-ci sont calculées directement à partir de n_t et n_r, indices radial et tangentiel des sphérolites, par la relation de Lorenz-Lorentz

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \alpha \qquad (74)$$

où α est la polarisabilité spécifique.

La détermination de n_t et n_r a été faite au microscope polarisant sur des sphérolites de grandes dimensions. Un examen préalable au moyen d'une lame à teinte sensible a précisé qu'il s'agissait de sphérolites positifs c'est-à-dire pour lesquels $n_r > n_t$. L'évaluation quantitative des indices par la méthode de la frange de Becke (18) nous a ensuite conduit aux valeurs suivantes à 25°C.

$n_r = 1,629$ et $n_t = 1,597$ que l'on peut comparer à la valeur $n_a = 1,596$ généralement admise pour le Polystyrène amorphe.

De ces valeurs on peut alors déduire les polarisabilités spécifiques :

$$\alpha_r = 8,483 \cdot 10^{-2} \qquad \alpha_t = 8,132 \cdot 10^{-2}$$

et $$(\alpha_t - \alpha_r) = -0,35 \cdot 10^{-2}$$

Nous avons ensuite gonflé les films minces de polymère partiellement cristallisé avec des solvants d'indices de réfraction convenables pour produire des simplifications importantes dans l'expression de la composante I_{vv}. La figure 17 rassemble les clichés de diffusion obtenus pour les solvants suivants :

Cliché	Solvant	Indice
17a	Dioxane	$n_s = 1,429$
17b	Mélange : 48,4 % Bromobenzène 51,6 % Chloronaphtalène	$n_s = n_t = 1,597$
17c	Mélange : 35 % Bromobenzène 65 % Chloronaphtalène	$n_s = \frac{n_r + 2\, n_t}{3} = 1,608$
17d	Mélange : 3,2 % Bromobenzène 96,8 % Chloronaphtalène	$n_s = n_r = 1,629$

La figure 17a représente le cliché obtenu dans le cas où n_s est très inférieur à n_r et n_t. Dans ce cas on prévoit que les termes de diffusion anisotrope sont très petits par rapport aux termes de diffusion dûs aux fluctuations en densité ce qui est tout-à-fait en accord avec la symétrie circulaire de ce diagramme. Les clichés 17b, 17c et 17d ont été obtenus pour les cas particuliers où n_s prend des valeurs égales et intermédiaire à n_r et n_t.

Si l'on compare ces clichés aux diagrammes théoriques calculés par Stein (7), on peut constater un excellent accord avec les diagrammes calculés pour des disques anisotropes et représentés sur les figures 4a, 4b et 4c. L'incompatibilité est au contraire totale avec les diagrammes relatifs aux sphères anisotropes donnés par les figures 5a, 5b et 5c.

Les diamètres des sphérolites étudiés étant inférieurs à l'épaisseur du film de polymère, il faut supposer soit que la forme "disque" ou empilement de disques est la forme normale des sphérolites de polystyrène isotactique, soit que la cristallisation est initiée préférentiellement à la surface de la lamelle de verre. Cette dernière hypothèse semble la plus plausible et afin de la vérifier nous avons découpé dans une masse de polymère en cours de cristallisation un film mince sur lequel nous avons effectué nos expériences dans les mêmes conditions.

Les clichés obtenus sont rassemblés sur la figure 18.

Nous pouvons constater que l'évolution des clichés est totalement différente lorsque l'indice du solvant varie et cette évolution semble davantage en accord avec les diagrammes théoriques calculés pour des sphères anisotropes et représentés sur les figures 5a, 5b et 5c. La comparaison des clichés expérimentaux et des diagrammes théoriques a cependant une portée limitée par les cassures et les déformations que peuvent subir les sphérolites durant la préparation d'une tranche mince.

Pour la suite de nos expériences, nous avons opéré toujours sur des films, cristallisés entre lames de verre et interprété nos résultats à partir du modèle de disques anisotropes.

Aucune modification des clichés I_{HV} n'a été observée lorsque nous avons gonflé les films de polymère avec des solvants d'indices de réfraction différents. En effet, seule l'anisotropie propre des cristaux contribue à l'intensité diffusée dans ce cas.

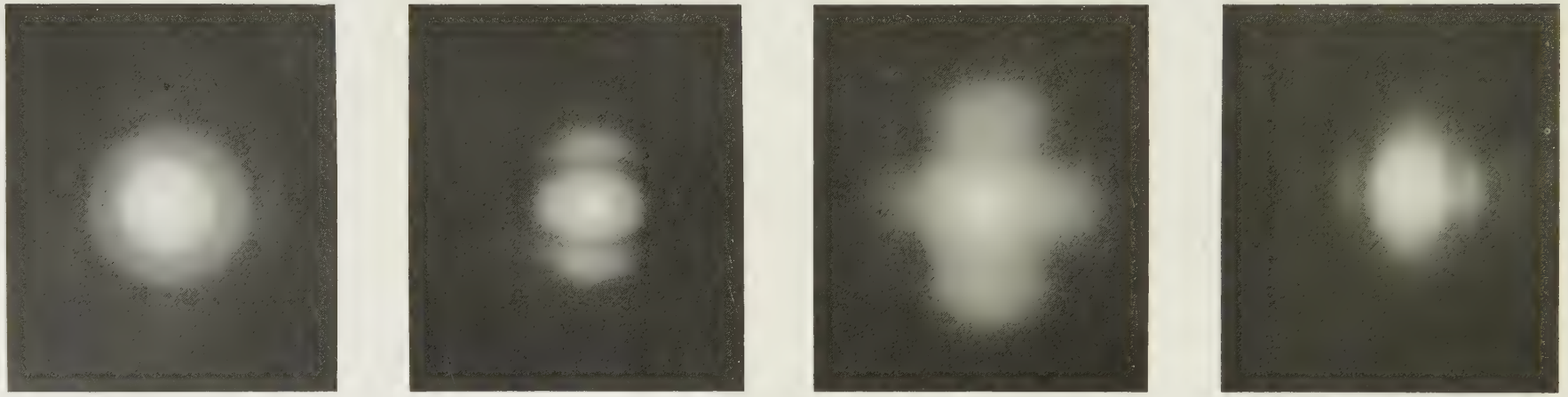
Les clichés se présentent sous la forme caractéristique d'un trèfle à quatre feuilles, semblable au diagramme théorique 6, dont les dimensions dépendent de la taille des sphérolites (voir clichés 19e, f, g, h).

b) Evolution des clichés au cours de la cristallisation

Les résultats obtenus au paragraphe précédent nous permettent d'interpréter les modifications des figures de diffusion au cours des cristallisation isothermes.

La figure 19 représente les clichés I_{VV} et I_{HV} obtenus lors d'une cristallisation à 159° C pour des temps de cristallisation de 19', 43', 1h26' et 6 h.

Analysons en premier lieu les clichés I_{VV}. Le cliché 19 a obtenu en début de cristallisation correspond au cas de sphérolites isolés dans du polymère amorphe pour lequel $n_s = n_{amorphe} = n_t = 1,597$. Il est bien identique, au cliché 17b du paragraphe précédent.



a b c d

Fig. 17 Clichés de diffusion de la lumière aux petits angles (I_{V_V}) obtenus pour différentes valeurs de l'indice de réfraction du milieu entourant les sphèrolites de Polystyrène Isotactique formés à partir d'un film mince.

a : $n_s = 1{,}429$; b : $n_s = n_t = 1{,}597$; c : $n_s = \frac{n_r + 2n_t}{3} = 1{,}608$; d : $n_s = n_r = 1{,}629$

a b c d

Fig. 18 Clichés de diffusion de la lumière aux petits angles (I_{V_V}) obtenus pour différentes valeurs de l'indice de réfraction du milieu entourant les sphérolites de Polystyrène Isotactique formés en masse.

a : $n_s = 1{,}429$; b : $n_s = n_t = 1{,}597$; c : $n_s = \frac{n_r + 2n_t}{3} = 1{,}608$; d : $n_s = 1{,}629$.

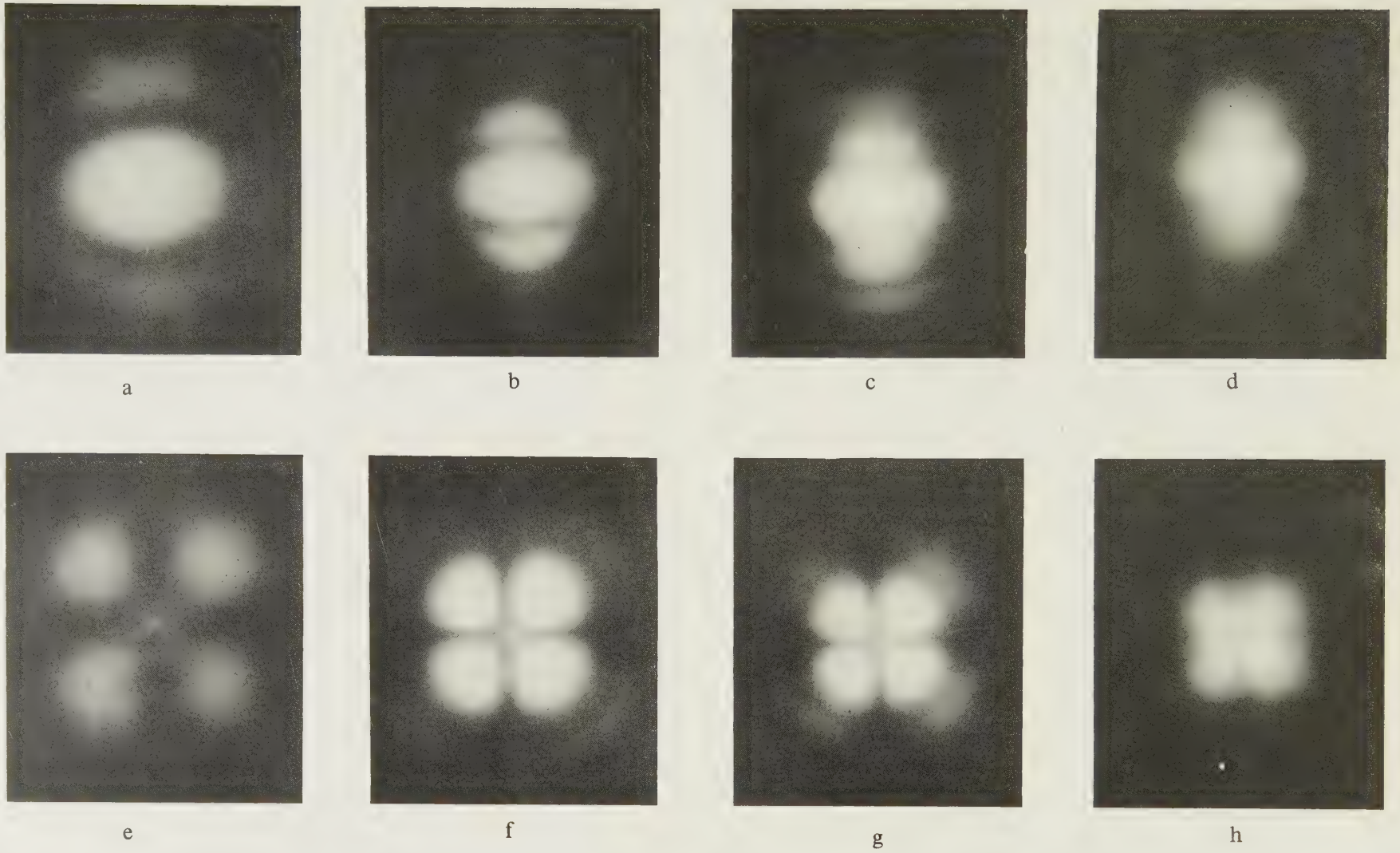


Fig. 19 Clichés de diffusion de la lumière obtenus au cours d'une cristallisation isotherme ($159\ ^{o}_{c}$) d'un film mince de Polystyrène Isotactique.

a, b, c, d, : I_{Vv} ; e, f, g, h, : I_{hv} . Temps de cristallisation : 19', 43', 1 h 26', 6h.

Lorsque la cristallisation se poursuit, lesclichés se modifient progressivement pour aboutir finalement, lorsque celle-ci est complète, au cliché 19d assez semblable au cliché 17c obtenu pour $n_s = \frac{n_r + 2\,n_t}{3} = 1,608$.

Cette similitude s'explique si l'on admet qu'en fin de cristallisation l'indice du milieu est alors l'indice moyen du polymère cristallin, les sphérolites étant jointifs. L'accroissement de la taille des cristaux se traduit évidemment par une contraction des figures de diffusion accompagnée d'une augmentation d'intensité.

L'évolution des clichés de diffusion au cours de la cristallisation peut donc s'interpréter par une variation de l'indice moyen du milieu entourant les cristaux, ce milieu étant considéré comme isotrope. Cette dernière hypothèse est facilement concevable en début de cristallisation où les cristaux sont entourés de polymère amorphe, elle aurait pu cependant ne plus être valable à un stade avancé de la cristallisation.

Il semble que les variations de l'allure des diagrammes ne doivent pas être expliquées par l'apparition d'effets de corrélations qui devraient modifier aussi bien les diagrammes I_{V_V} que les diagrammes I_{H_V}.

Nous verrons d'ailleurs par la suite une autre confirmation de l'absence d'effets de corrélations.

Comme prévu, les clichés I_{H_V} (19e, f, g, h) ne subissent aucune modification de forme au cours de la cristallisation. On ne peut constater qu'une contraction consécutive à la croissance des sphérolites et un renforcement en intensité dû à l'augmentation de la densité en cristaux.

c) Analyse des maxima secondaires de diffusion

On peut remarquer sur les clichés b, c et f, g de la figure 19 la présence de maxima secondaires d'intensité. On pourrait attribuer l'existence de ceux-ci à une périodicité interne au sphérolite (19, 23), telle une variation de l'anisotropie suivant le rayon, variation qui pourrait être dûe à une rotation régulière des cristallites. Pour que cette explication soit valable, l'écart angulaire des anneaux lumineux ne devrait pas dépendre de la taille des sphérolites ; sa variation au cours de la cristallisation nous a conduit à les attribuer aux maxima et minima secondaires d'intensité diffusée par des sphérolites suffisamment monodispersés en dimension.

Pour confirmer cette hypothèse nous avons comparé en détail les clichés aux diagrammes théoriques de disques anisotropes correspondant aux mêmes dimensions de sphérolites.

Les négatifs des clichés expérimentaux ont été dépouillés au microdensitomètre et étalonnés suivant l'abscisse en valeurs de ω, la référence étant de 3,9 pour le premier maximum de I_{HV} ($\mu = 45°$) La figure 20 représente la variation théorique de I_{HV} en fonction de $\omega = \frac{2\pi R}{\lambda} \sin\Theta$ pour $\mu = 45°$ et une courbe expérimentale obtenue au microdensitomètre. On peut constater que les positions des maxima concordent de manière satisfaisante à l'exception de celui prévu pour $\omega = 8,3$. L'absence de celui-ci sur la courbe expérimentale est explicable par son amplitude très petite par rapport à celle du premier maximum ($I_{\omega = 8,4} = 3.10^{-4}\ I_{\omega = 3,9}$) à laquelle peut de plus contribuer une faible polydispersité en dimension des sphérolites. L'absence de ce maximum est un argument supplémentaire pour le modèle de disque anisotrope choisi, argument d'autant plus fort que les diagrammes théoriques I_{HV} relatifs à des sphères anisotropes de même dimensions présenteraient pour $\omega = 9$ et 12,1 des maxima d'amplitude peu différente.

Une étude semblable faite sur les clichés I_{VV} comparés à des diagrammes théoriques correspondant à $\alpha_s = \alpha_t$ nous conduit à une concordance aussi satisfaisante comme le montrent la figure 21 correspondant à $\mu = 0°$ et la figure 22 relative à $\mu = 90°$.

L'hypothèse d'une faible polydispersité en dimension des sphérolites semble d'autant plus justifiée que ce type de clichés à maxima secondaires est surtout obtenu pour des échantillons en début de cristallisation, aux températures de vitesse de croissance radiale des sphérolites les plus rapides.

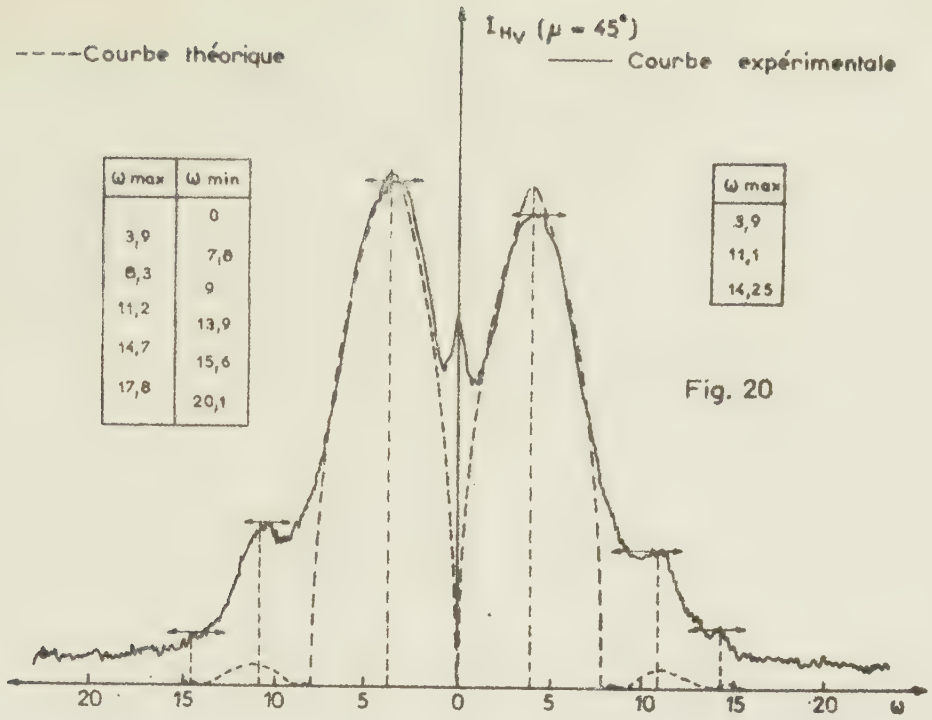


Fig. 20

Comparaison des positions des maxima théoriques et expérimentaux des intensités diffusées aux petits angles : I_{H_V} ($\mu = 45°$).

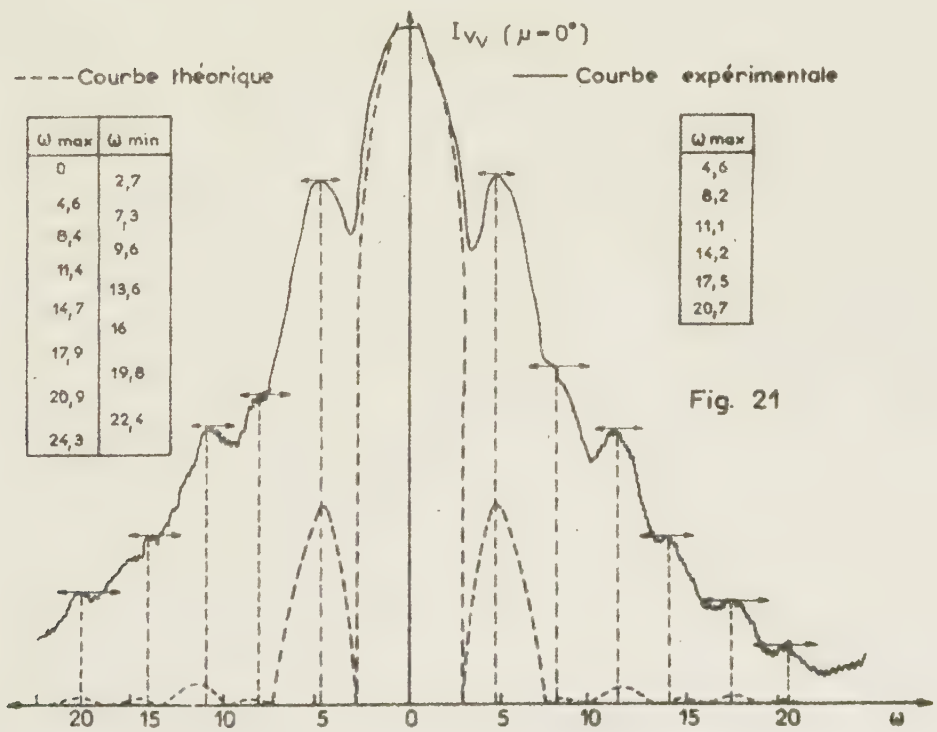


Fig. 21

Comparaison des positions des maxima théoriques et expérimentaux des intensités diffusées aux petits angles : I_{V_V} ($\mu = 0°$).

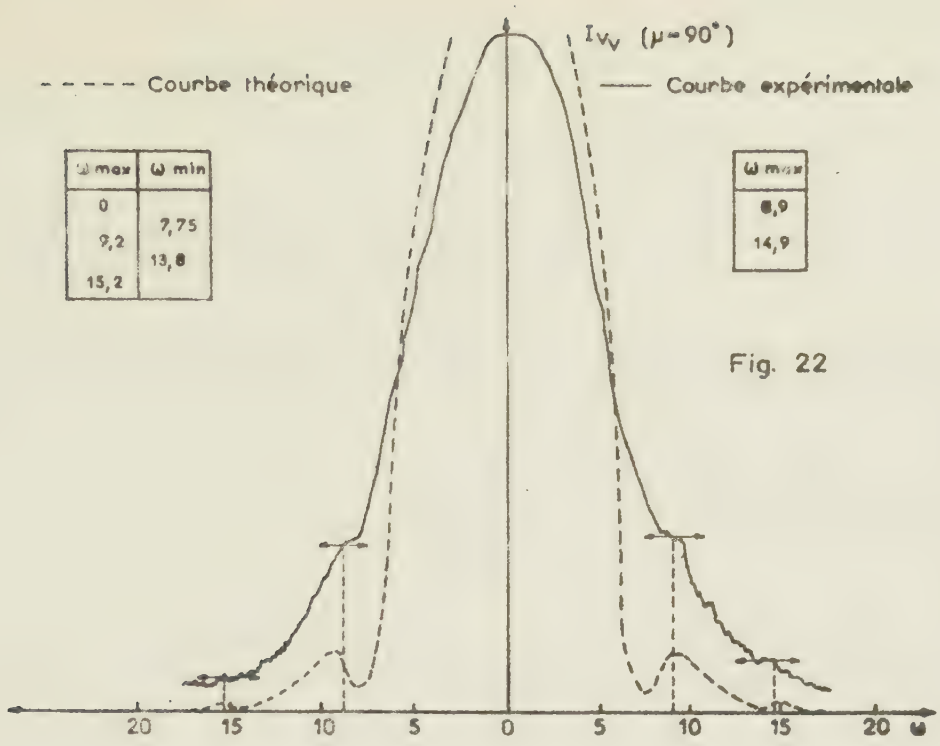


Fig. 22

Comparaison des positions des maxima théoriques et expérimentaux des intensités diffusées aux petits angles : I_{V_V} (μ = 90°)

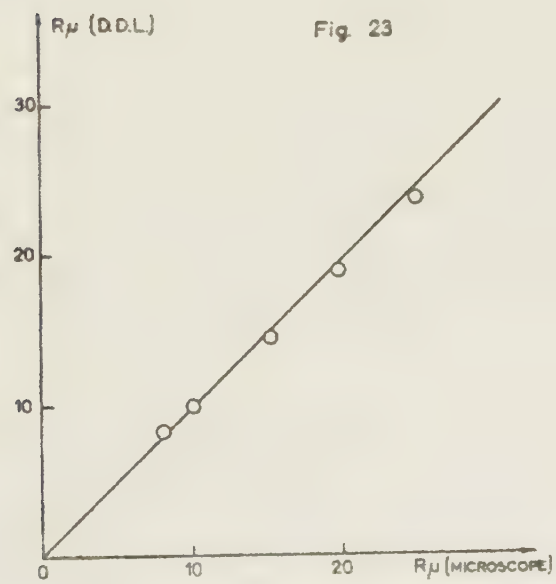


Fig. 23

Comparaison des dimensions obtenues par microscopie optique et par diffusion de la lumière aux petits angles.

2) Etude de cinétiques de cristallisation

Nous avons vu précédemment que la position du premier maximum de la composante I_{HV} est reliée aux dimensions des sphérolites par la relation (18)

$$R = \frac{3,9\ \lambda}{2\pi \sin\Theta_{max}}$$

, Θ max étant l'angle de diffusion correspondant au premier maximum et R le rayon des sphérolites.

Nous avons fait parallèlement aux mesures de diffusion de la lumière des mesures de dimensions au microscope polarisant à différents stades d'une cristallisation. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont reportés sur la figure 23 où l'on peut constater un accord très satisfaisant.

L'analyse des clichés I_{HV} étant particulièrement simple et rapide et permettant d'évaluer des dimensions non accessibles au microscope optique, nous avons utilisé la répartition d'intensité diffusée de cette composante pour suivre des cinétiques de croissance radiale isotherme de sphérolites de Polystyrène Isotactique.

Les cinétiques de cristallisation ont été étudiées dans un domaine de températures comprises entre 135° C et 210° C. Le polymère, après avoir été fondu à 250° C est porté à la température de cristallisation dans l'enceinte thermostatée de l'appareil de diffusion de la lumière.

Sur la figure 24, nous avons représenté la variation du rayon des sphérolites au cours du temps pour différentes températures de cristallisation. La partie initiale de cette variation est bien linéaire et fournit la valeur de la vitesse de croissance radiale. Sa variation avec la température est donnée sur la figure 25. Elle présente un maximum au voisinage de 180° C et est comparable en valeur absolue à celles obtenues par d'autres auteurs (17, 20, 21) par microscopie optique.

Nous n'avons pas l'intention de faire ici une étude détaillée de cette cinétique de cristallisation déjà étudiée par ailleurs. Notre but est simplement de montrer que la diffusion de la lumière est une méthode pratique et rapide pour aborder de tels problèmes. Elle présente l'avantage supplémentaire de donner des dimensions dans un domaine difficilement accessible par microscopie optique.

Nous dégagerons cependant très rapidement les lois auxquelles obéit cette cinétique de cristallisation. La vitesse de croissance radiale G des sphérolites a été mise sous la forme (22) :

$$G = G_o \exp \left[- \frac{E}{RT} - \frac{\Delta F^*}{RT} \right] \qquad (75)$$

où G_o est une constante, E représente l'énergie d'activation nécessaire au transport d'une molécule de polymère au niveau de la surface du cristal, et ΔF^* est la variation d'énergie libre de germination. On voit ainsi que la vitesse de croissance dépend de deux termes résultant de phénomènes compétitifs, le premier faisant intervenir la vitesse de diffusion des molécules de polymères à l'état amorphe ou fondu qui croît avec la température, le second dépendant de la vitesse de germination qui décroît lorsque la température augmente.

Aux basses températures, plus précisément au voisinage de la température de transition vitreuse du polymère, le premier terme est prépondérant, tandis qu'aux températures élevées, proches du point de fusion, le deuxième phénomène joue un rôle plus important.

Entre ces deux températures, la vitesse de croissance passe par un maximum où les deux phénomènes ont la même importance.

L'influence du phénomène de diffusion peut être facilement mis en évidence en ajoutant au polymère isotactique du polymère amorphe. La figure 26 représente les résultats obtenus pour des mélanges de compositions différentes, le polystyrène atactique ajouté ayant une masse moléculaire en poids de 27.000 et la température de cristallisation étant de 185° C. On peut ainsi constater que l'addition de polymère amorphe diminue considérablement la vitesse de croissance des sphérolites. Cela n'a rien de surprenant car les molécules cristallisables doivent diffuser dans les régions amorphes avant de s'insérer dans le réseau cristallin. Nos résultats sont en très bon accord avec ceux de Keith et Padden (20) qui ont étudié en détail de tels systèmespar microscopie optique.

Il faut enfin remarquer que la présence de polymère amorphe ne modifie en rien l'allure des clichés de diffusion obtenues que ce soit en V_V ou en H_V.

Si l'on revient aux courbes de croissance relatives au Polystyrène Isotactique pur données par la figure 24, on voit que la valeur asymptotique des courbes de croissance donne une grandeur moyenne du rayon final des sphérolites, R_{max}, pour chaque température de cristallisation. On peut en déduire un nombre moyen de germes par unité de volume ou plutôt par unité de surface si l'on admet, comme nous l'avons suggéré, que les sphérolites se développent aux interfaces. Les résultats sont portés sur la figure 25 où l'on peut constater que le nombre de germes est une fonction quasi linéaire de la température de cristallisation.

La reproductibilité des résultats en ce qui concerne les vitesses de croissance radiale ne dépend pas des échantillons, au contraire, pour ce qui est de l'évaluation du nombre de germes elle n'est satisfaisante que si les mesures sont faites sur les mêmes films soumis à des traitements thermiques rigoureusement identiques.

La germination semble donc être surtout hétérogène et initiée en des sites localisés en majorité au niveau des lamelles de verre entre lesquelles se trouve placé le polymère.

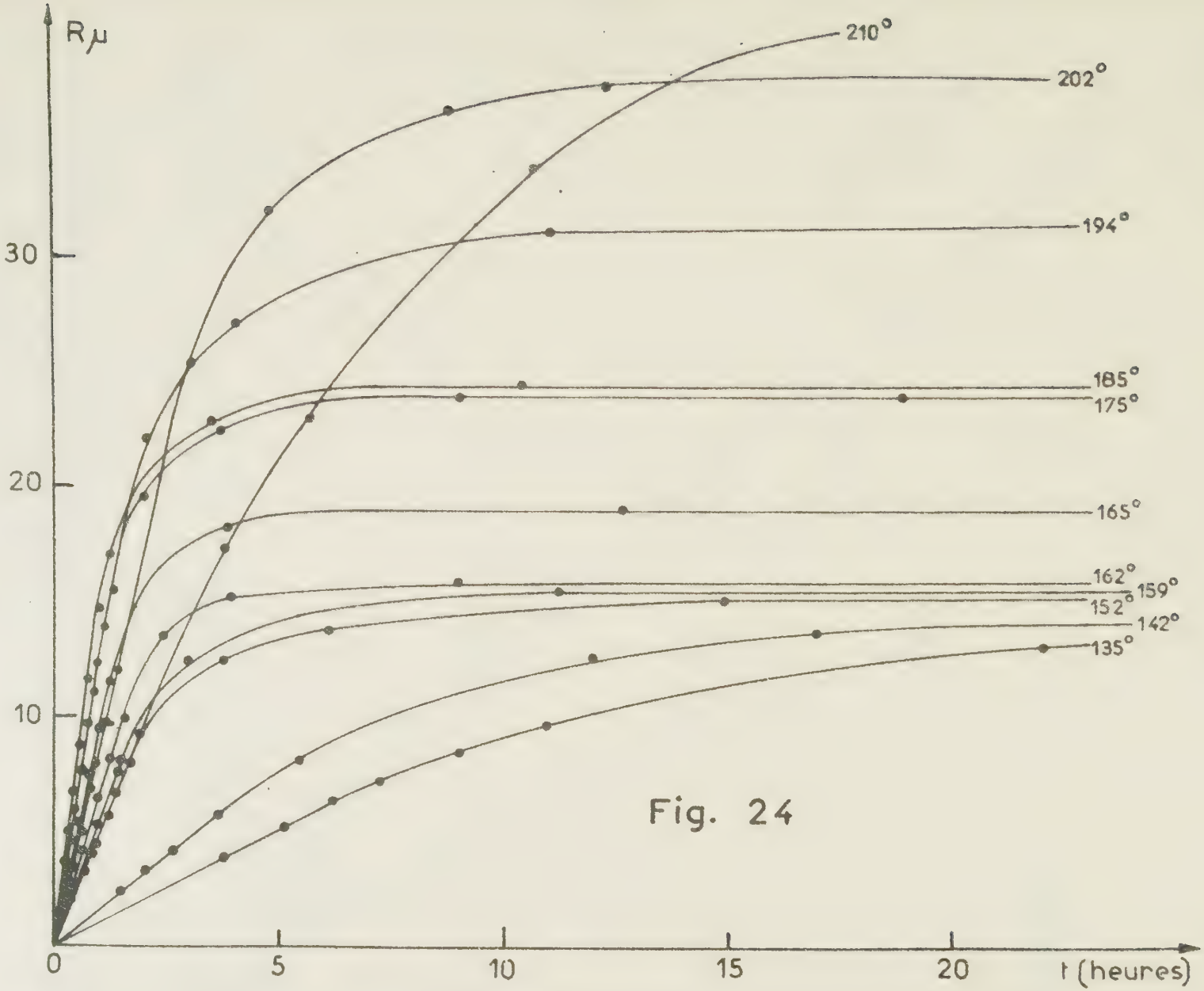
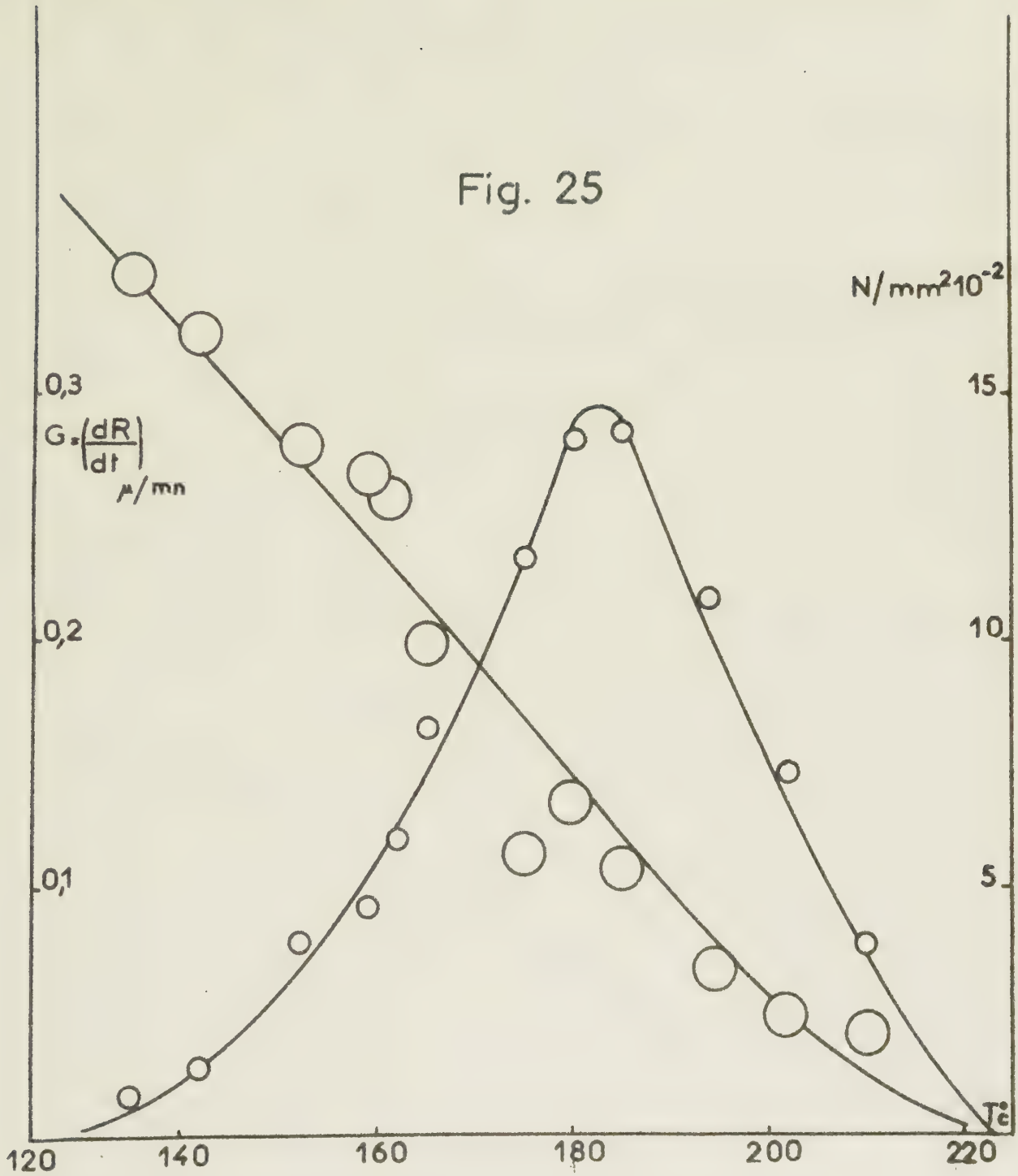


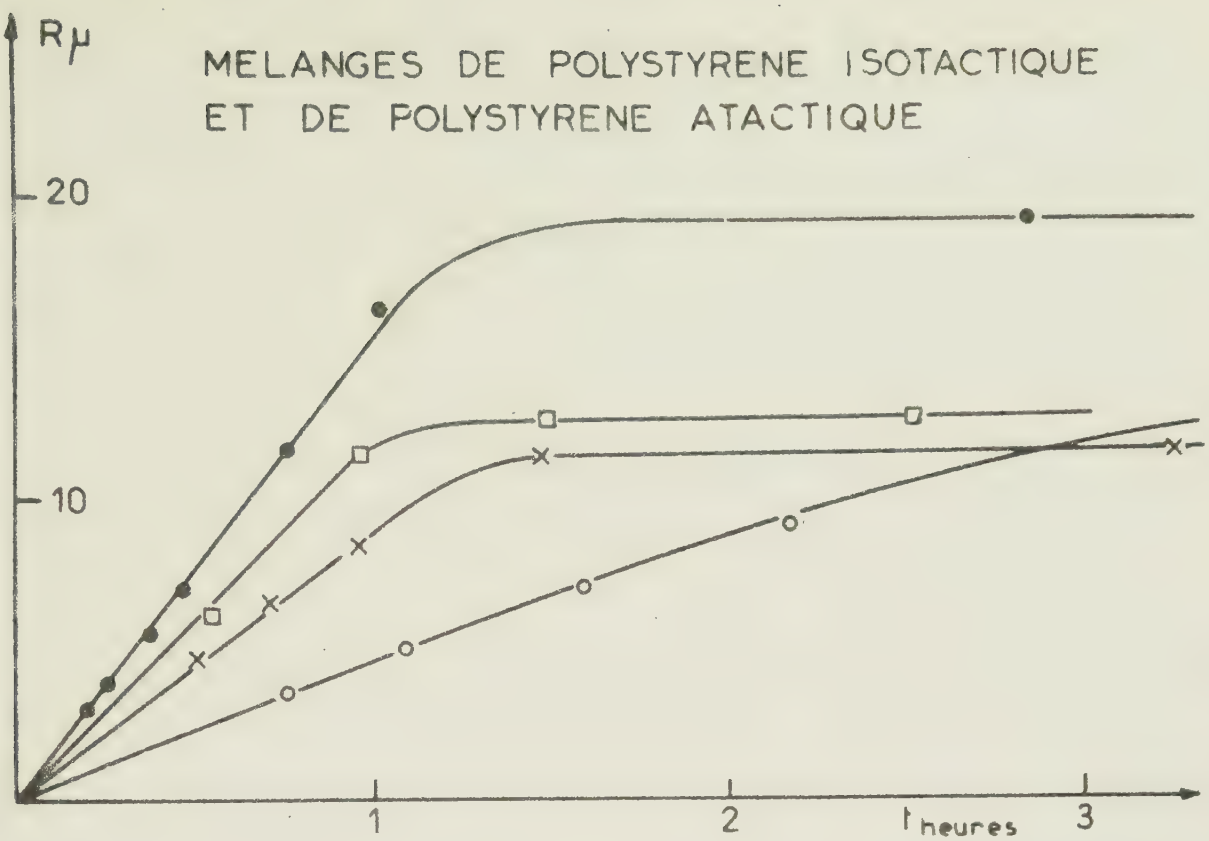
Fig. 24

Variation du rayon des sphérolites de Polystyrène Isotactique en fonction du temps pour différentes températures de cristallisation.

Fig. 25



Variation de la vitesse de croissance radiale des sphérolites de Polystyrène isotactique et du nombre de germes ($N/mm^2 . 10^{-2}$) en fonction de la température de cristallisation.



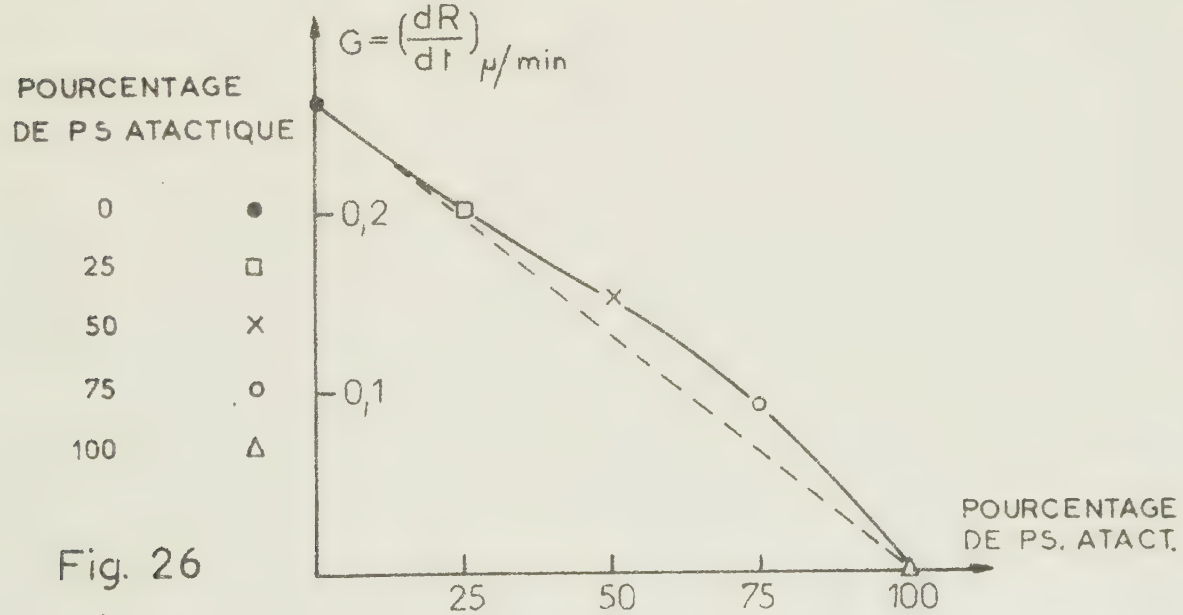


Fig. 26

Variation des dimensions des sphérolites en fonction du temps (T_c = 185°C) observée sur des mélanges de Polystyrène Isotactique et de Polystyrène Atactique. - Variation de la vitesse de croissance radiale des sphérolites avec la composition du mélange.

I V

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DIFFUSION DE LA LUMIERE PAR LES SUSPENSIONS DE CRISTAUX LAMELLAIRES DE POLYMERES

A) METHODE EXPERIMENTALE ET MATERIAUX UTILISES

1) Appareillage

Les mesures de diffusion de la lumière pour des angles compris entre 30° et 142°5 ont été faites sur un photogoniodiffusiomètre pouvant être utilisé entre 20 et 200°C et dont on peut maintenir la température constante au 1/100 de degré près. Par sa conception (24), cet appareil permet de maintenir les solutions de polymère à l'abri de tout gradient de température. De 20 à 100° C nous avons utilisé le xylène comme liquide d'immersion des cellules et le benzène comme étalon de référence, alors qu'au dessus de 100° C le liquide d'immersion était de l'huile de silicone (SISS Si 703) et l'étalon la décaline.

A proximité du photogoniodiffusiomètre nous disposions de deux thermostats à liquide régulés au 1/100 de degré, l'un réglé à la température de l'appareil de diffusion de lumière, l'autre permettant de soumettre les échantillons aux traitements thermiques précédant les cycles de cristallisation.

Les mesures ont été faites en lumière naturelle et en lumière polarisée, la longueur d'onde de la lumière utilisée étant toujours celle de la raie verte du mercure (λ_o = 546 mμ).

Aux petits angles de diffusion, nous avons utilisé l'appareil ayant servi à l'étude des films de Polystyrène Isotactique. Les suspensions sont placées dans une cellule plate d'un millimètre d'épaisseur, entourée d'un bloc métallique thermostaté.

2) Choix des polymères - Mode d'obtention des suspensions de cristaux lamellaires.

Deux facteurs nous ont guidé dans le choix des polymères à étudier, d'une part l'intérêt d'obtenir des plaquettes présentant une anisotropie importante afin de mettre plus facilement son effet en évidence, d'autre part, le désir d'obtenir des plaquettes relativement peu polydispersées en dimensions.

Le premier de ces critères nous a conduit à essayer d'obtenir des plaquettes aussi bien définies que possible à partir du Polystyrène Isotactique. Kargin et ses collaborateurs (25) ont eu beaucoup de difficultés à isoler à partir de solutions diluées de ce polymère des monocristaux de forme rhomboédrique. Tous nos essais tentés à partir de solutions dans différents solvants ne nous ont jamais permis d'obtenir de tels cristaux. Néanmoins, en cristallisant du Polystyrène Isotactique à partir de solutions diluées dans le Phtalate de Butyle, nous avons pu obtenir des cristaux lamellaires hexagonaux qui ne présentent aucune biréfringence dans leur plan au stade initial de leur formation. Cependant, lorsque la cristallisation arrive à terme, ils dégénèrent en hédrites semblables à celles que Keith (26) a mises en évidence en cristallisant des films minces de Polystyrène Isotactique pur au voisinage du point de fusion. Nous avons pu obtenir de ces cristaux lamellaires en très grand nombre et assez peu polydispersés en dimensions en appliquant la méthode citée par Kovacs et ses collaborateurs (27, 28 et 29) pour la préparation de monocristaux de copolymères Polyoxyéthylène-Polystyrène. Cette méthode consiste à fondre les cristaux formés à partir de solutions diluées à une température T_d où la fusion du polymère cristallin n'est pas totale, on laisse ainsi subsister un grand nombre de germes susceptibles d'amorcer une nouvelle cristallisation.

Ainsi, en fondant les cristaux formés à partir de la solution diluée à 180° C durant une demi-heure et en recristallisant lentement à 130° C nous avons pu obtenir une suspension très homogène de cristaux lamellaires se prêtant parfaitement aux mesures de diffusion de la lumière.

L'échantillon de grande masse moléculaire ($M_w = 3.10^6$) conduit à de bons résultats ; nous lui avons cependant préféré un échantillon obtenu par dégradation ultrasonore (30) ($M_w = 50.000$) pour éviter la trop grande polydispersité en masse que pourrait provoquer la dégradation thermique de ce polymère.

Cet échantillon semble de plus conduire à des cristaux dont l'épaisseur est plus faible et dont les dimensions peuvent atteindre quelques microns avant que leur forme ne dégénère.

Notre intérêt s'est ensuite porté vers les solutions diluées de copolymères biséquencés Polyoxyéthylène-Polystyrène déjà étudiés en détail par dilatométrie et microscopie optique par Kovacs et collaborateurs (27, 28 et 29). Ces solutions conduisent, dans les conditions précisées plus haut à des suspensions de monocristaux carrés remarquablement monodispersés en forme et en dimension . Il était intéressant de comparer les propriétés optiques de ces cristaux à celles de cristaux de Polyoxyéthylène pur. En effet, ces deux types de cristaux ne présentent pas de différence de structure de leur partie cristalline, les chaînes de Polyoxyéthylène adoptant le même type de configuration repliée dans la même maille cristalline (27). Les cristaux de copolymère se distinguent de ceux de l'homopolymère par la présence à leur surface d'une couche de Polystyrène dont il était intéressant d'étudier l'influence sur les propriétés optiques.

L'obtention de monocristaux à partir de l'homopolymère présente cependant beaucoup plus de difficultés que dans le cas du copolymère pour lequel la couche de Polystyrène amorphe joue un rôle de protection réduisant la fréquence des dislocations à vis en cours de croissance et la coalescence des cristaux.

Nous avons de plus remarqué, en essayant d'appliquer la technique proposée par Kovacs qu'il était très difficile de laisser subsister des germes cristallins dans la solution après une fusion partielle à la température T_d. Pour pallier cet inconvénient, nous avons recuit les cristaux à une température légèrement inférieure à T_d. Nous avons pu ainsi obtenir en cristallisant à la température T_c des suspensions très denses en cristaux dont l'aspect moiré est caractéristique de la formation de plaquettes.

Les caractéristiques des différents systèmes étudiés sont rassemblées dans le tableau 1. Le Polyoxyéthylène a été étudié dans trois solvants d'indices de réfraction assez différents en vue de mettre en évidence le rôle joué par ce paramètre.

Polymère	M_w	T_f (Pol. pur) en °C	Solvant	Cg/cc. 10^2	$T°_dC$	$T°_cC$
PSI	50.000	232	Phtalate de Butyle (n = 1,4825)	1,7590	185	130
POE	5150	60°2	Acétate d'Isoamyle (n = 1,3934)	2,6500	47	35°5
POE	"	"	Ethylbenzène (n = 1,4916)	2,5920	40	26°5
POE	"	"	Tetraline (n = 1,5368)	1,5000	45°5	30
COP 388	M_w^{PS} = 8[illegible] M_w^{POE} = 12600	57°2	Acétate d'Isoamyle	2,5778	45	35
COP 388	"	"	Ethylbenzène	2,3927	35	25
COP 464	M_w^{PS} = 5500 M_w^{POE} = 6350	48°[illegible]	Acétate d'Isoamyle	2,7268	40	29

TABLEAU 1 : Caractéristiques des systèmes étudiés.

Dans le but d'allèger le texte, nous emploirons par la suite les abréviations suivantes :

P SI pour Polystyrène Isotactique

POE pour Polyoxyéthylène

COP pour Copolymère Polystyrène-Polyoxyéthylène

3) Préparation des solutions

Afin d'obtenir une mise en solution complète du polymère, les solutions ont été portées à des températures supérieures au point de fusion du polymère pur durant une demi-heure. Elles ont ensuite été filtrées à la même température sur des filtres en verre frité G5 (Ièna) dont le dimaètre moyen des pores est de 0, 1 μ à 0, 2 μ . Les solutions ainsi clarifiées ont été alors dégazées plusieurs fois dans les cellules de diffusion que nous avons finalement scellées.

De cette manière, nous avons pu obtenir des solutions parfaitement dépoussiérées dont les cycles de cristallisation étaient reproductibles.

4) Définition des intensités diffusées mesurées

Les valeurs expérimentales des intensités diffusées prises en considération sont celles diffusées par la suspension de cristaux auxquelles nous avons retranché les intensités relatives à la solution de polymère totalement fondu. De cette manière, on obtient uniquement la contribution des cristaux en suspension. Le principe de cette évaluation n'est pas absolument rigoureux, car la concentration de polymère en solution diminue au cours de la cristallisation ; en réalité le polymère cristallisé ne représente qu'une fraction très faible (quelques pour cent) de la totalité du polymère dissout qui lui-même produit une intensité diffusée très faible par rapport aux cristaux formés.

Notre approximation est donc pleinement justifiée. Les valeurs des intensités diffusées en lumière polarisée sont ensuite corrigées du facteur sin Θ de manière à se referer toujours au même volume diffusant.

Les mesures d'intensité diffusée ont été faites à différents moments des cristallisations, les dernières mesures correspondant au moment où les cristaux commencent à décanter au fond de la cellule de diffusion.

B) RESULTATS EXPERIMENTAUX

1) Validité du modèle

Les calculs des intensités diffusées ont été faits dans l'approximation de Rayleigh-Gans, c'est-à-dire en supposant que la phase du champ excitateur est conservée après la traversée de la particule diffusante. L'importance des perturbations provoquées par l'élément diffusant (3) est caractérisée par la quantité $\frac{2\pi D}{\lambda}(m-1)$ où D est la dimension maximum de la particule et m le rapport de l'indice de réfraction de la particule à celui du milieu où elle se trouve placée. L'approximation est réalisée si

$$\frac{2\pi D}{\lambda}(m-1) \ll 1. \qquad (76)$$

Dans les conditions les plus défavorables, pour les systèmes étudiés, (m-1) est de l'ordre de 10^{-1} et $\frac{D}{\lambda}$ peu différent de 1,5. et l'approximation peut devenir discutable. En outre, l'augmentation de turbidité qu'impliquent d'ailleurs de grandes valeurs de m et de D, s'accompagne de phénomènes diffusion secondaire qui limitent la concentration en polymère, le nombre de germes initiaux et le taux de cristallisation que l'on peut atteindre.

a) Validité du modèle de disque mince

- Vérification des critères concernant l'épaisseur

Pour vérifier si le modèle que nous nous proposons d'utiliser, à savoir des particules dont l'épaisseur est petite par rapport aux dimensions latérales, il semble que l'étude du comportement asymptotique de I_{V_V} soit la meilleure méthode.

Nous avons donc tracé sur les figures 27 et 28 les courbes de variation de $\log (I_{V_V} \sin^2 \frac{\Theta}{2})$ en fonction de $\sin^2 \frac{\Theta}{2}$ à différents temps de cristallisation pour deux des systèmes étudiés. Sur la figure 27, relative au système COP 388 Acétate d'Isoamyle., nous retrouvons bien le comportement asymptotique linéaire et horizontal caractéristique des particules infiniment minces. Au cours de l'évolution de la cristallisation, le comportement asymptotique linéaire est atteint pour des valeurs de Θ de plus en plus petites, la taille des cristaux allant croissante. Sur la figure 28 qui correspond aux cristaux de PSI dans le Phtalate de Butyle, les mêmes observations peuvent être faites pour les quatre premières courbes alors que pour les suivantes le comportement asymptotique n'est plus une droite horizontale ce que l'on peut expliquer en admettant que l'épaisseur des cristaux augmente au cours du temps.

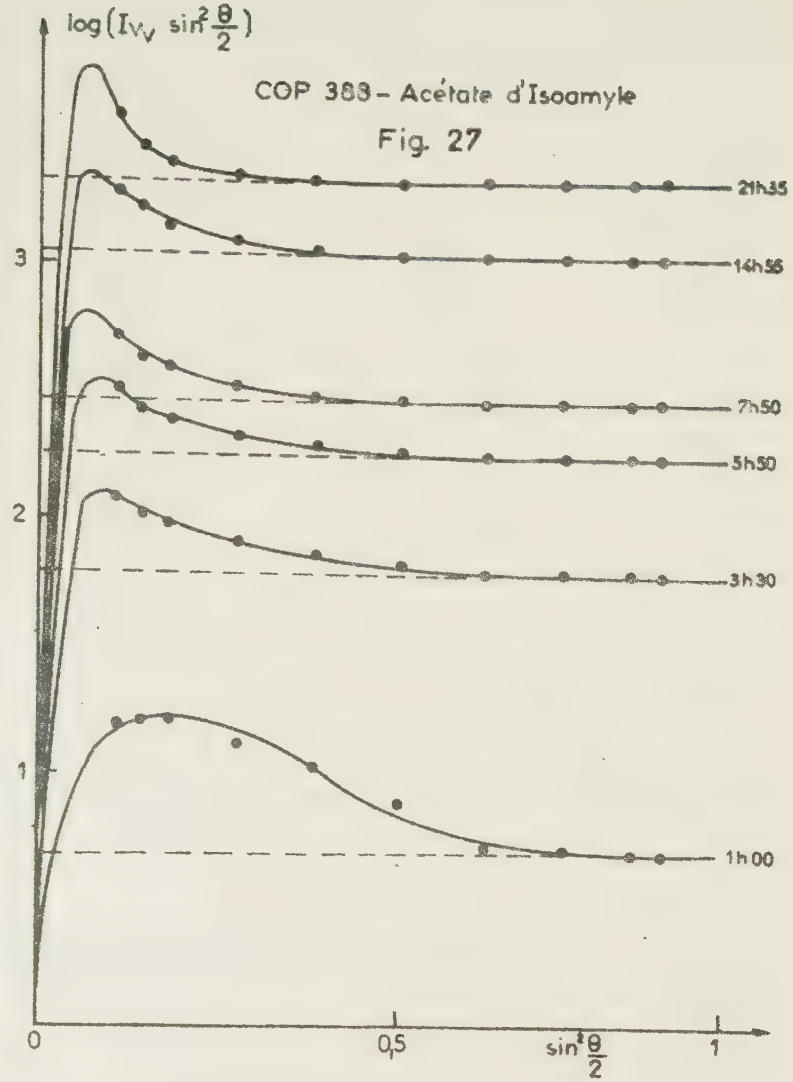
Nous avons relevé la même évolution sur les courbes obtenues avec les suspensions de cristaux de POE en fin de cristallisation ce qui tendrait à montrer que l'agrégation des monocristaux d'homopolymère est assez importante à un stade avancé de la cristallisation.

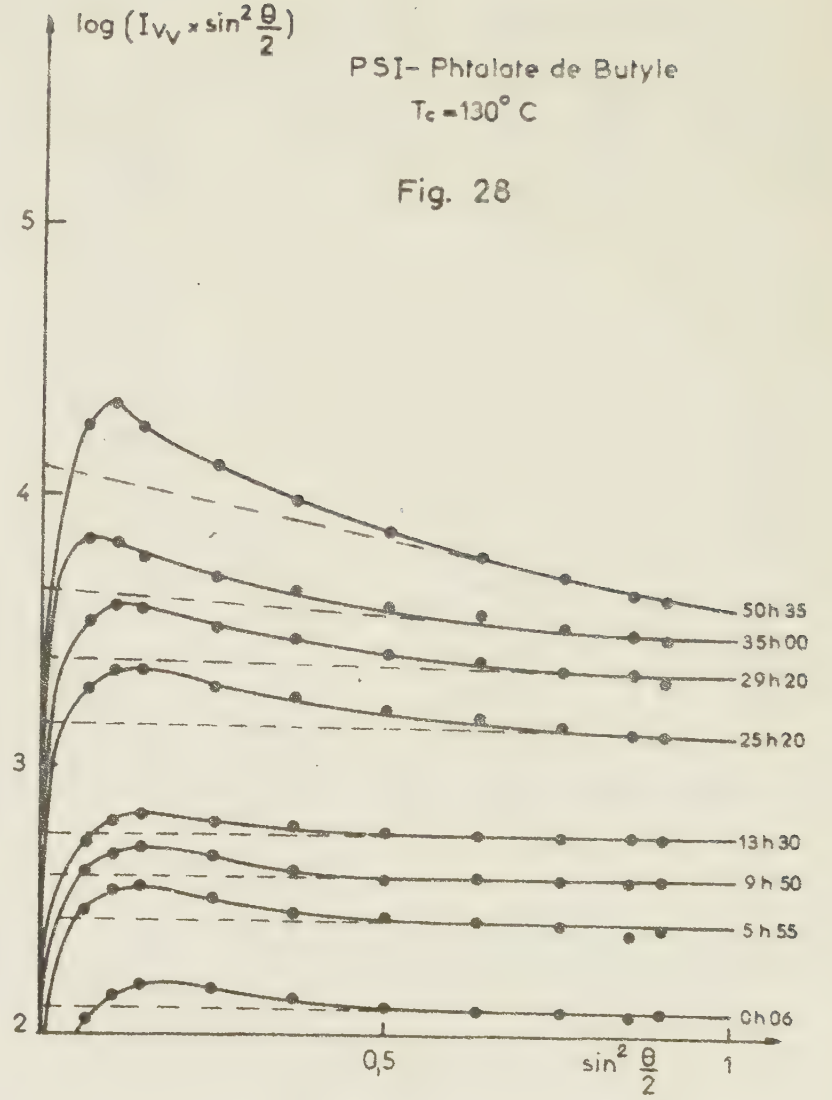
- Vérification des critères concernant l'épaisseur et la géométrie du contour des particules.

Dans la partie théorique nous avons montré que le rapport de l'intensité extrapolée à angle nul à l'intensité asymptotique est indépendant de la concentration et n'est fonction que du diamètre et de l'anisotropie des particules. La valeur de ce rapport est donnée par la relation 63

$$\frac{(I_{V_V})_{\Theta = 0}}{(I_{V_V})_{\Theta \to \pi} \cdot \sin^2 \frac{\Theta}{2}} = \frac{1 + \frac{4}{5} \delta^2}{(1 - \delta)^2} \quad 2\pi^2 \left(\frac{D}{\lambda}\right)^2$$

et les résultats expérimentaux relatifs à trois des systèmes étudiés apparaissent dans les tableaux 2a, 2b et 2c. Pour ces trois cas, la correction d'anisotropie est pratiquement négligeable. Nous pouvons constater que la relation 63 est vérifiée de manière satisfaisante en début de cristallisation. Il n'y a qu'en fin de cristallisation qu'apparaissent des divergences importantes.





Variation de log ($Iv_V \cdot \sin^2 \frac{\Theta}{2}$) en fonction de $\sin^2 \frac{\Theta}{2}$ à différents stades de la cristallisation.

PSI - Phatalate de Butyle

$(I_{VV})_{\Theta=o} \Big/ (I_{VV})_{\Theta \to \pi}^{\sin^2 \frac{\Theta}{2}}$	$2\pi^2 \left(\frac{D}{\lambda}\right)^2$
21	22
21, 5	22, 5
25	28
28	31
33, 3	34, 9
43	41
57	46, 5

a

POE - Acétate d'Isoamyle

$(I_{VV})_{\Theta=o} \Big/ (I_{VV})_{\Theta \to \pi}^{\sin^2 \frac{\Theta}{2}}$	$2\pi^2 \left(\frac{D}{\lambda}\right)^2$
30	31, 7
33, 4	34, 4
40, 8	39, 5
44	42, 4
59	54
70	64, 6

b

COP 388 - Etyl benzène

$(I_{VV})_{\Theta=o} \Big/ (I_{VV})_{\Theta \to \pi}^{\sin^2 \frac{\Theta}{2}}$	$2\pi^2 \left(\frac{D}{\lambda}\right)^2$
8	7, 8
9, 1	9, 7
11, 7	12, 2
12, 1	12, 9
15	16
18, 5	18, 2
19, 7	20
21, 2	21, 6
26, 5	26, 6
31, 8	30, 4
37	34
52	47
78	57

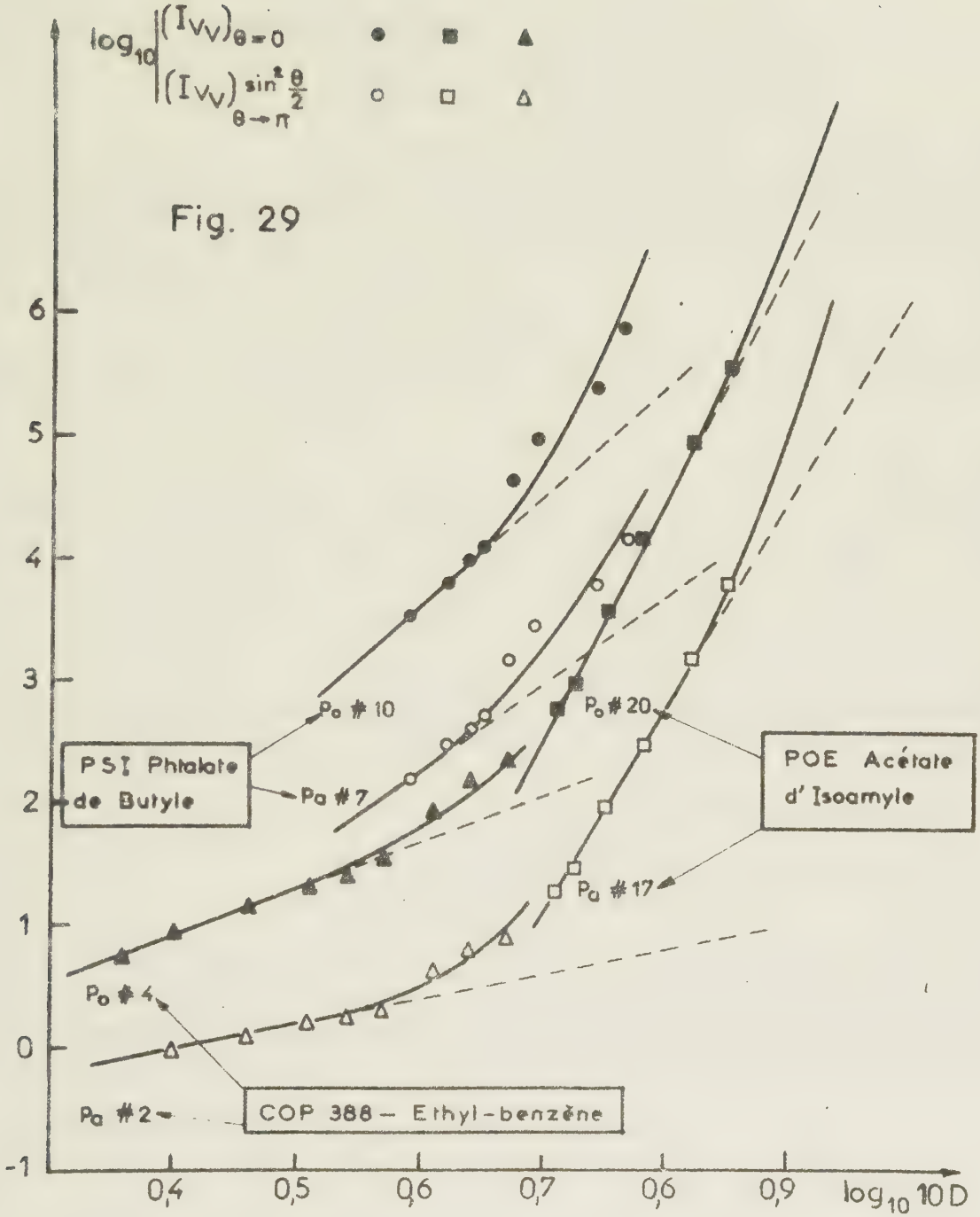
c

TABLEAUX 2a, b, c : Variation du rapport des intensités extrapolées à l'origine aux intensités asymptotiques durant les cristallisations.

L'hypothèse faite sur la forme et l'épaisseur des plaquettes semble donc justifiée dans la majorité des cas abordés, celà ne veut pas dire pour autant que cette dernière reste constante durant toute la cristallisation. Pour préciser ce point, nous avons eu recours à la représentation de log $(I_{V_V})_{\Theta=0}$ et log $(I_{V_V})\cdot\sin^2\frac{\Theta}{2}$ $_{\Theta\to\pi}$ en fonction de log D. Nous avons montré que, dans le cas d'épaisseurs fixes et de cristaux monodispersés en dimensions, on doit obtenir des droites de pente 4 et 2 respectivement.

La figure 29 donne les courbes représentatives obtenues pour les trois cas déjà cités. Les valeurs de D ont été calculées à partir des pentes à l'origine. De cette représentation des résultats, on peut déduire que l'hypothèse de l'épaisseur constante est réalisée au cours d'une grande partie de la cristallisation pour les cristaux de COP 3.88 dans l'Ethyl benzène mais que les pentes observées pour les deux autres systèmes sont supérieures à 4 et 2. Nous avons vu que celà n'était compatible qu'avec une augmentation de l'épaisseur des cristaux en fonction du temps, la polydispersité en dimension ayant un effet contraire. Il aurait d'ailleurs été étonnant de mettre en évidence la polydispersité en dimensions des cristaux car ceux-ci, croissant à partir d'une grande quantité de germes préexistants dans la solution, doivent tous avoir des dimensions très voisines. Il semble donc bien que l'ensemble des résultats caractéristiques de la forme des particules diffusantes soit compatible avec le modèle de disques minces. Certaines restrictions sont cependant à formuler en ce qui concerne l'épaisseur des cristaux qui croît de manière importante au cours de la cristallisation des homopolymères.

L'approximation faite sur la géométrie du contour semble tout à fait justifiée bien que les cristaux de PSI se présentent sous fome hexagonale et les cristaux de POE ainsi que ceux de copolymère POE-PS sous forme carrée. Des calculs Porod (13) faits à partir de modèles de plaquettes minces, rectangulaires et isotropes conduisent d'ailleurs à des expressions de l'intensité diffusée pratiquement identiques à celles relatives à des disques minces pourvu que les dimensions soient assez grandes.



Variation de log I_o et log I_{as} en fonction de log D.

b) Mise en évidence de l'existence de l'anisotropie

- Mesure du facteur de dépolarisation

Les mesures des composantes polarisées de l'intensité diffusée à angle nul par les suspensions de cristaux mettent en évidence des facteurs de dépolarisation ρ_V qui peuvent être importants (voir tableau 3). Il semble donc que la prise en considération de l'anisotropie dans notre calcul théorique ne soit pas inutile.

- Valeurs des anisotropies - Relation avec la structure moléculaire des cristaux.

A partir de la relation 52 : $\rho_v = \frac{3\ \delta^2}{5 + 4\delta^2}$, nous avons calculé les valeurs des anisotropies δ, le signe étant déterminé par la position du minimum de I_{H_H} représenté en fonction de $\sin\frac{\Theta}{2}$. Les résultats apparaissent dans la dernière colonne du tableau 3.

Le signe de l'anisotropie est tout-à-fait compatible avec celui que l'on peut prévoir à partir de la structure moléculaire des cristaux et de l'indice du solvant. Rappelons que δ est défini par la relation 38

$\delta = \frac{\beta - \alpha}{3(\alpha_o - \alpha_s)}$ où β est la polarisatbilité suivant l'axe du disque,
α celle dans le plan,
α la polarisabilité moyenne du cristal et
α_s celle du milieu qui l'entoure.

δ aura le signe de $(\beta - \alpha)$ si α_o est supérieur à α_s, c'est-à-dire si l'indice de réfraction moyen du cristal est supérieur à celui du solvant. Cette condition est réalisée pour les cristaux de PSI dans Phtalate de Butyle (n_{PS} amorphe = 1,597, n_s = 1,4825) et pour les cristaux de POE dans l'Acétate d'Isoamyle (n_{POE} amorphe = 1,485, n_s = 1,3934).

	$\rho_v \cdot 10^2$	δ
PSI - Phatlate de Butyle	5, 0	- 0, 30
POE - Acétate d'Isoamyle	0, 40	+ 0, 082
POE - Ethyl benzène	19, 0	+ 0, 65
POE - Tétraline	6, 3	- 0, 34
COP 388 - Acétate d'Isoamyle	0, 12	+ 0, 046
COP 388 - Ethyl benzène	0, 95	+ 0, 13
COP 464 - Acétate d'Isoamyle	0, 11	+ 0, 041

TABLEAU 3 : Facteurs de dépolarisation et anisotropies des systèmes étudiés.

Les chaînes de ces deux polymères à l'état cristallisé possèdent une conformation hélicoïdale dont l'axe est perpendiculaire au plan des plaquettes (1).

Pour le POE, la direction de polarisabilité la plus importante est l'axe principal de la chaîne et correspond ainsi à l'axe du disque équivalent au cristal. Dans ce cas $(\beta - \alpha) > 0$ et δ est positif.

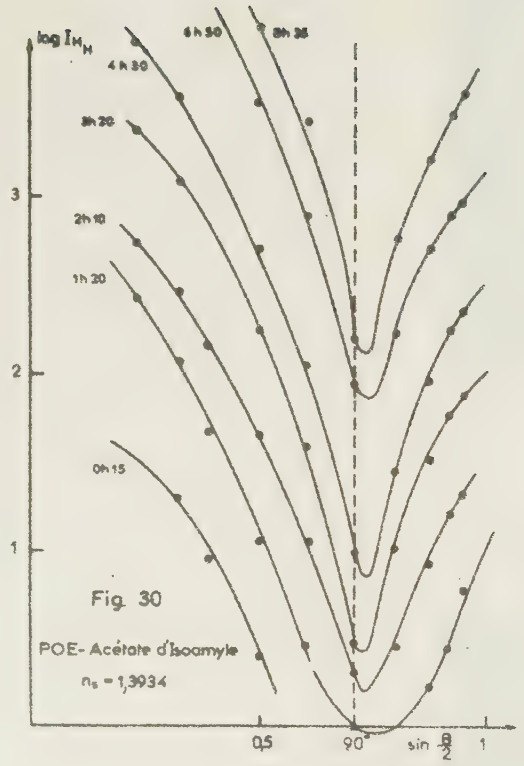
Il en va différemment pour le PSI où les noyaux benzéniques, disposés pratiquement suivant des plans perpendiculaires à l'axe de la chaîne, confèrent au cristal une polarisabilité bien plus grande suivant son plan que suivant la direction perpendiculaire. Pour ce polymère $(\beta - \alpha) < 0$ et δ est négatif. Ces signes de l'anisotropie se trouvent confirmés par les positions du minimum de $I_{H_H}(\sin\frac{\Theta}{2})$ somme le montrent par exemple les figures 30 et 42.

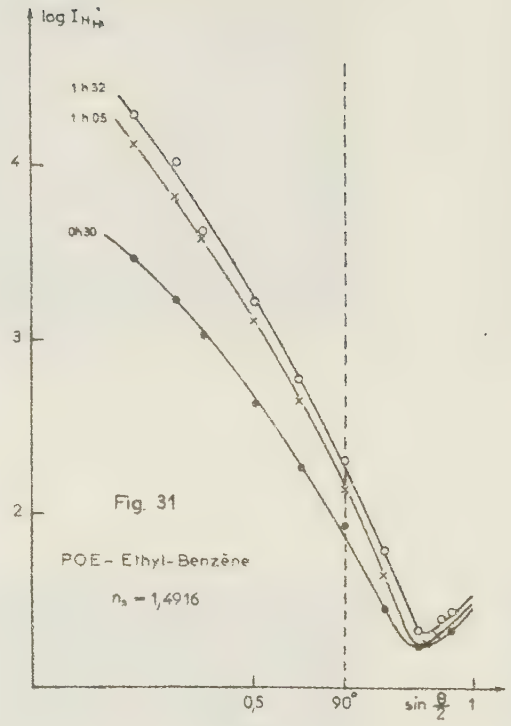
- Influence de l'indice de réfraction du solvant.

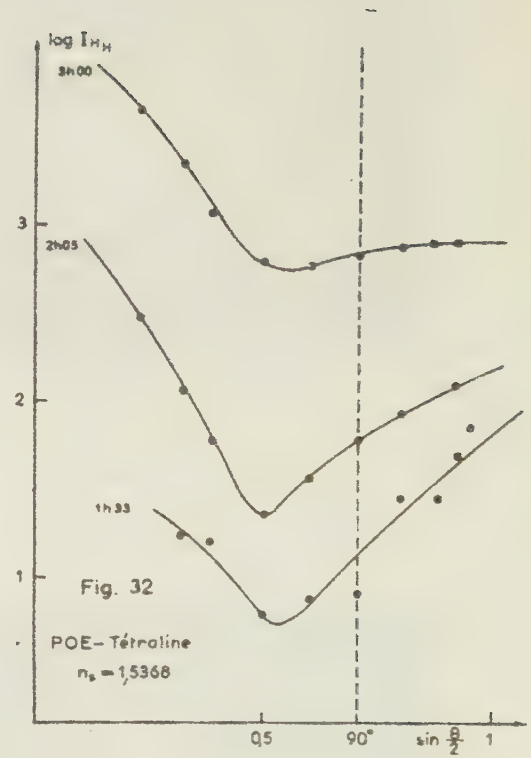
La relation (38) montre que la grandeur et le signe de l'anisotropie mesurée sont fonction de l'indice de réfraction du solvant où se trouvent placés les cristaux. Ce résultat a pu être vérifié sur les suspensions de cristaux de POE étudiées dans trois solvants d'indices de réfraction différents. Le tableau 3 donne les valeurs des anisotropies ainsi obtenues. Les figures 30, 31 et 32, preprésentatives des variations de I_{H_H} en fonction de $\sin\frac{\Theta}{2}$, montrent clairement la variation de δ lorsque l'indice de réfraction du solvant croît. Il faut remarquer que δ passe d'une valeur positive très élevée (+0,65) à une valeur négative importante (-0,34) lorsque l'on passe de l'Ethylbenzène (n_s=1,4916) à la Tétraline (n_s = 1,5368).

Nous avons cherché à corroborer ces résultats par la méthode photographique de diffusion de la lumière aux petits angles. Nous avons en effet, montré que les diagrammes théoriques de répartition de l'intensité diffusée I_{V_V} sont orientés suivant la direction de polarisation lorsque δ est positif et suivant une direction perpendiculaire lorsque δ est négatif.
La figure 33 rassemble les clichés obtenus dans les deux cas où les anisotropies sont élevéeset de signes opposés. Les clichés I_{V_V} (a et b) sont en excellent

accord avec les diagrammes théoriques représentés sur les figures 13 et 14 et confirment totalement les signes des anisotropies.







Variation de log I_{H_H} en fonction de $\sin\frac{\theta}{2}$ pour des suspensions de cristaux de POE dans des solvants d'indices de réfraction différents.

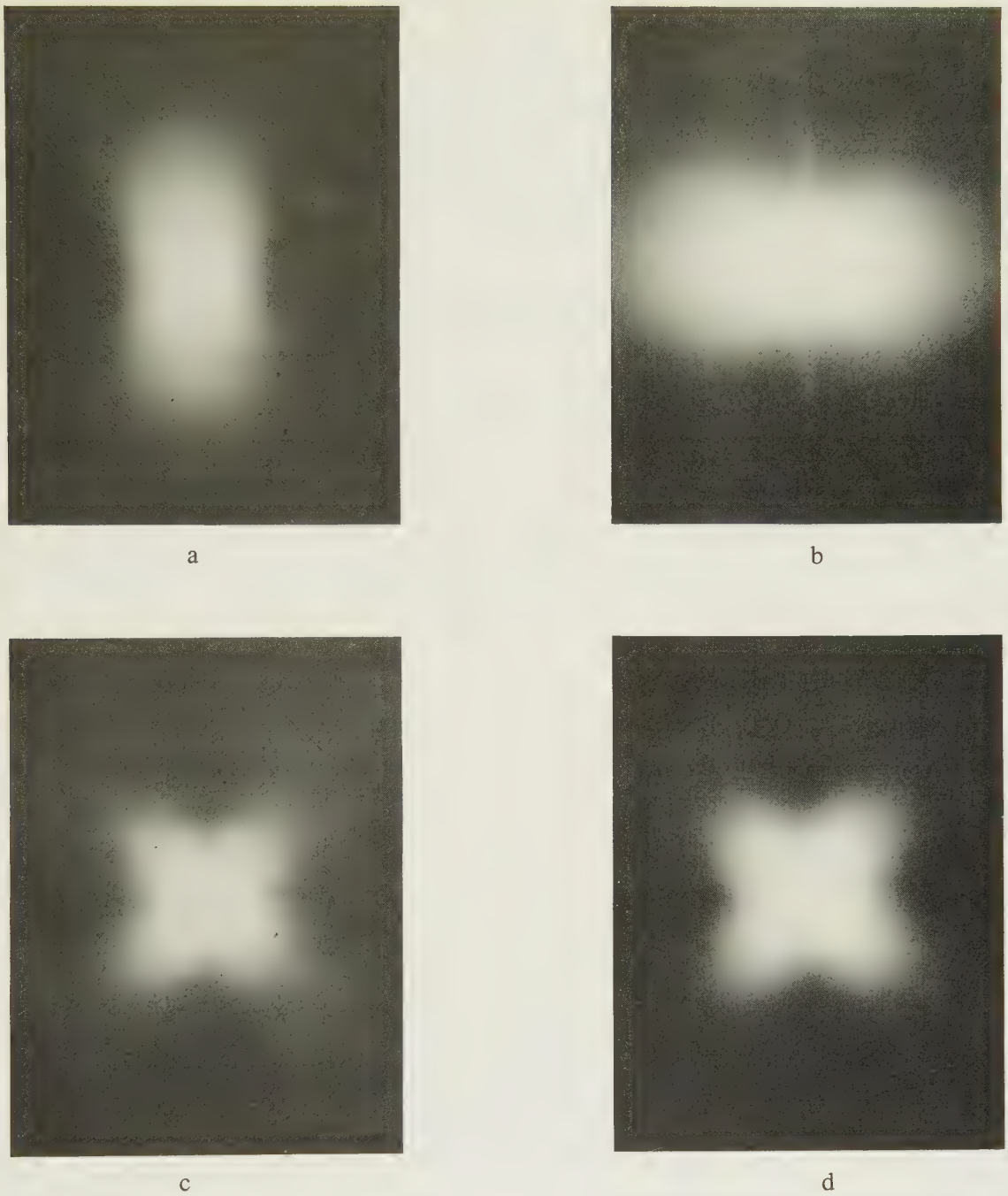


Fig. 33 Clichés de diffusion de la lumière aux petits angles obtenus à partir de suspensions de cristaux de Polyoxyéthylène.

- dans l'Ethyl benzène ($\delta = +0{,}65$) a : I_{v_V} ; c : I_{h_V}

- dans la Tétraline ($\delta = -0{,}34$) b : I_{v_V} ; d : I_{h_V}

Les clichés I_{HV} (c et d) ne présentent aucune différence de forme suivant que δ est positif ou négatif et sont semblables au diagramme théorique de la figure 15. On remarque en particulier la présence de la tache centrale et une décroissance continue de l'intensité suivant les directions à 45° des plans de polarisation.

L'ensemble de ces résultats légitime donc pleinement l'hypothèse faite sur l'anisotropie des cristaux en suspension.

2) Interprétation des résultats expérimentaux

Jusqu'à présent, nous nous sommes limités à essayer de légitimer le modèle de disque mince et anisotrope par l'étude de l'intensité diffusée à angle nul, par le comportement asymptotique de I_{VV} et par l'étude qualitative de I_{HH}. Il est maintenant intéressant d'essayer d'interpréter la totalité des données expérimentales.

Afin de pouvoir calculer la répartition angulaire de toutes les composantes de l'intensité diffusée, il faut connaître l'anisotropie, que nous avons déjà déterminée, et les dimensions des particules. Ces dernières sont déterminées de manière classique par les pentes à l'origine de I_N (voir relation 55). Les relations 53 et 54 montrent que les dimensions peuvent aussi être calculées à partir des pentes à l'origine des composantes I_{VV} et I_{HV} et qu'en particulier, la pente de I_{HV} ne dépend pas de l'anisotropie des cristaux. Malheureusement, l'imprécision affectant cette composante d'intensité plus faible que les autres rend préférable l'utilisation de I_{VV} et I_N. La figure 10 montre d'ailleurs que les pentes à l'origine obtenues en lumière naturelle sont affectées d'un facteur de correction d'anisotropie C inférieure à 5 pour cent pour la totalité des systèmes étudiés sauf pour les cristaux de POE dans l'Ethyl-benzène où il approche 10 pour cent. Nous nous sommes donc contentés des dimensions données par I_N et pour le cas particulier d'une très forte anisotropie, nous avons utilisé les dimensions données par la composante I_{HV}.

Il était cependant intéressant de vérifier si les résultats donnés par les différentes composantes au voisinage de $\Theta = o$ étaient en bon accord. Dans ce but, nous avons formé le rapport des pentes à l'origine de I_{VV} et I_{HV} et nous l'avons comparé à sa valeur théorique $\frac{A}{B}$ qui n'est fonction que de δ.

Nous donnons ci-dessous quelques exemples pour lesquels les pentes ont pu être déterminées avec assez de précision.

POE - Ethylbenzène ($\delta = 0,65$) $\quad \frac{A}{B} = 1,42$

Temps de cristallisation	Oh30	1h05	1h32
$\frac{P(I_{V_V})_{\Theta=o}}{P(I_{H_V})_{\Theta=o}}$	1,40	1,10	1,20

POE - Acétate d'Isoamyle ($\delta = + 0,082$) $\quad \frac{A}{B} = 1,20$

Temps de cristallisation	2h10	3h20	4h30	6h50
$\frac{P(I_{V_V})_{\Theta=o}}{P(I_{H_V})_{\Theta=o}}$	1,14	1,17	1,18	1,25

POE - Tetraline ($\delta = - 0,34$) $\quad \frac{A}{B} = 1,04$

Temps de cristallisation	1h33	2h05	3h
$\frac{P(I_{V_V})_{\Theta=o}}{P(I_{H_V})_{\Theta=o}}$	0,95	1,19	1,00

PSI - Phtalate de Butyle ($\delta = -0,3$) $\quad \frac{A}{B} = 1,03$

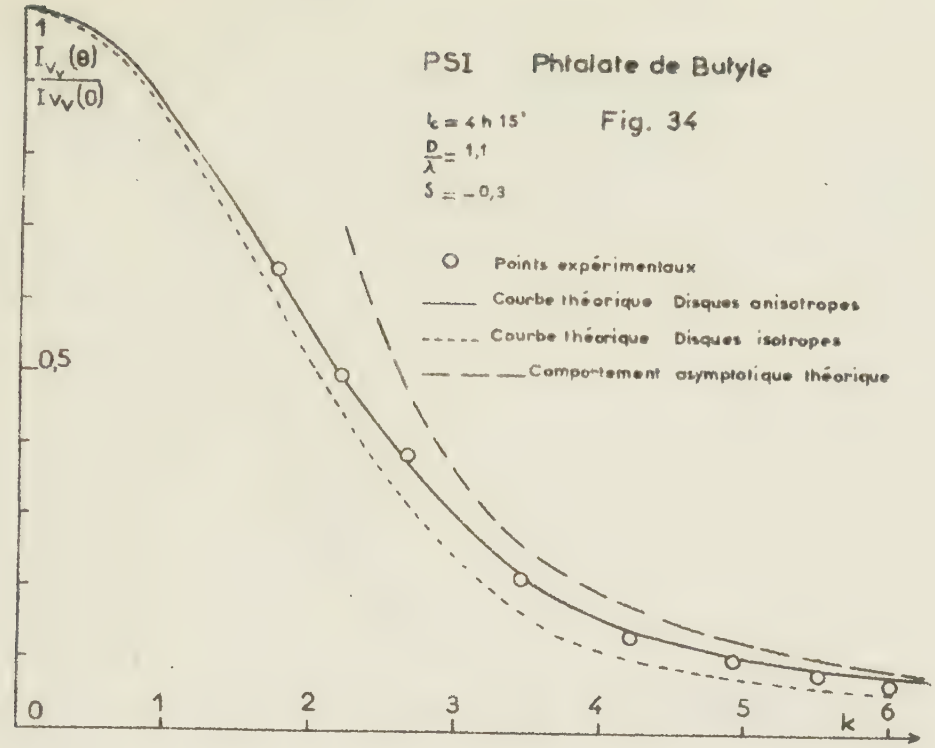
Temps de cristallisation	0h06	5h55	9h50	13h30	25h20	29h20	35h
$\frac{P(I_{V_V})_{\Theta=o}}{P(I_{H_V})_{\Theta=o}}$	1,00	1,05	1,00	1,03	0,98	1,00	1,00

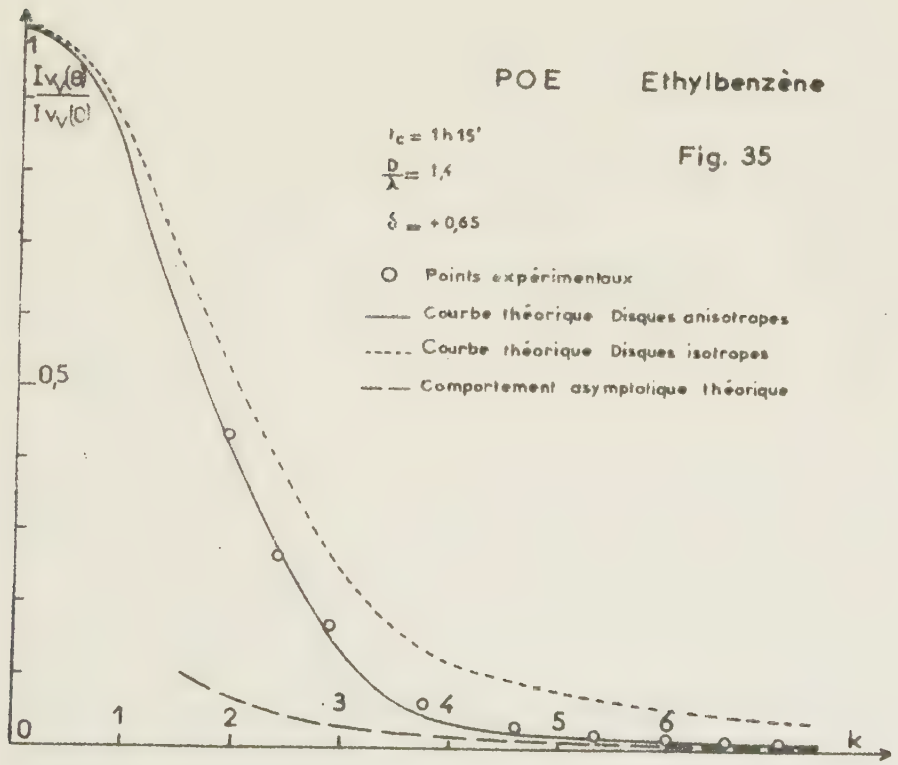
Les rapports des pentes expérimentales concordent de manière assez satisfaisante avec les valeurs $\frac{A}{B}$. Il serait illusoire de vouloir obtenir un meilleur accord étant donnée la faible précision affectant la détermination des pentes à l'origine.

L'anisotropie et les dimensions étant déterminées, nous avons alors tracé les courbes théoriques correspondant à deux cas particuliers pour lesquels les valeurs de δ sont élevées et de signes opposés.

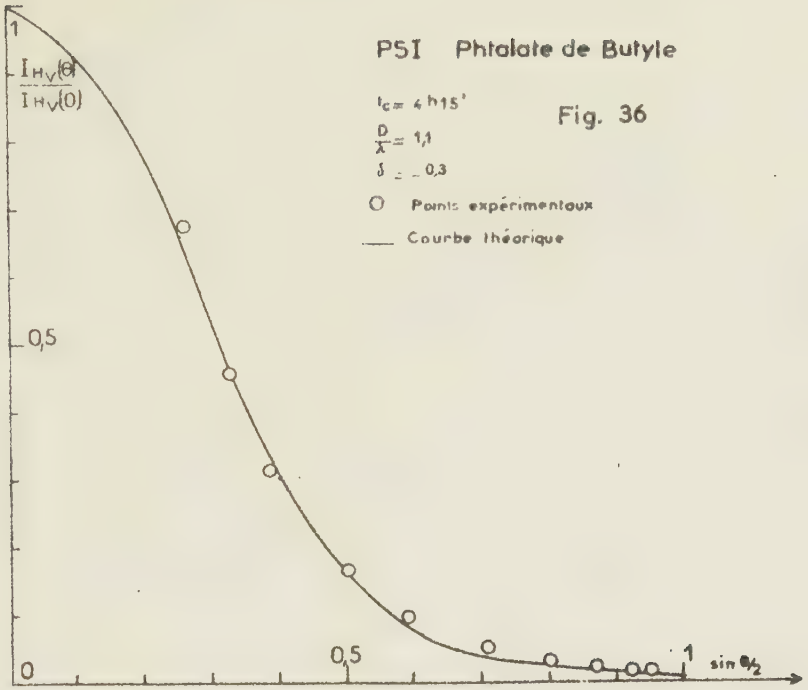
Les figures 34, 35; 36, 37; 38 et 39 représentent ainsi les composantes I_{V_V}, I_{H_V} et I_{H_H} diffusées à différents angles Θ par les cristaux de PSI dans le Phatalate de Butyle ($\delta = -0,3$) 4h15 après le début de la cristallisation ($\frac{D}{\lambda} = 1,1$) et par les cristaux de POE ($\delta = +0;65$) pour un temps de cristallisation de 1h15 ($\frac{D}{\lambda} = 1,4$) et les distributions angulaires théoriques qui leur correspondent. Dans la totalité des cas, l'accord entre les mesures expérimentales et la courbe théorique calculée pour des disques anisotropes est très satisfaisant. En effet, pour rendre compte de ces courbes, nous ne disposions que de deux paramètres D et δ que nous avons obtenus par étude du comportement au voisinage de l'origine. Si la polydispersité en dimensions était importante, il aurait été impossible d'obtenir un accord aussi satisfaisant.

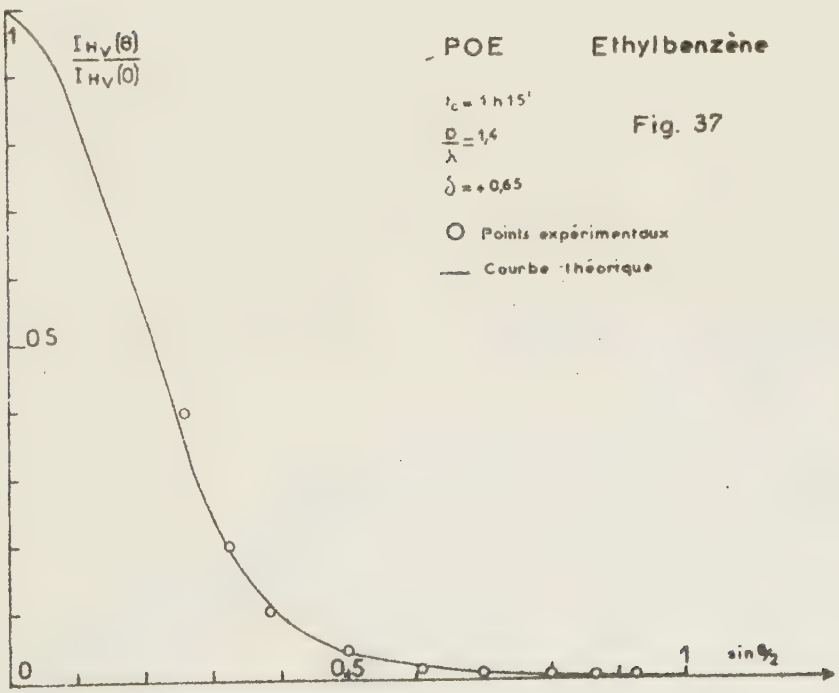
Le modèle choisi décrit donc de manière très satisfaisante la totalité de la répartition angulaire de l'intensité diffusée et la correction d'anisotropie, du moins dans les cas considérés est loin d'être négligeable.



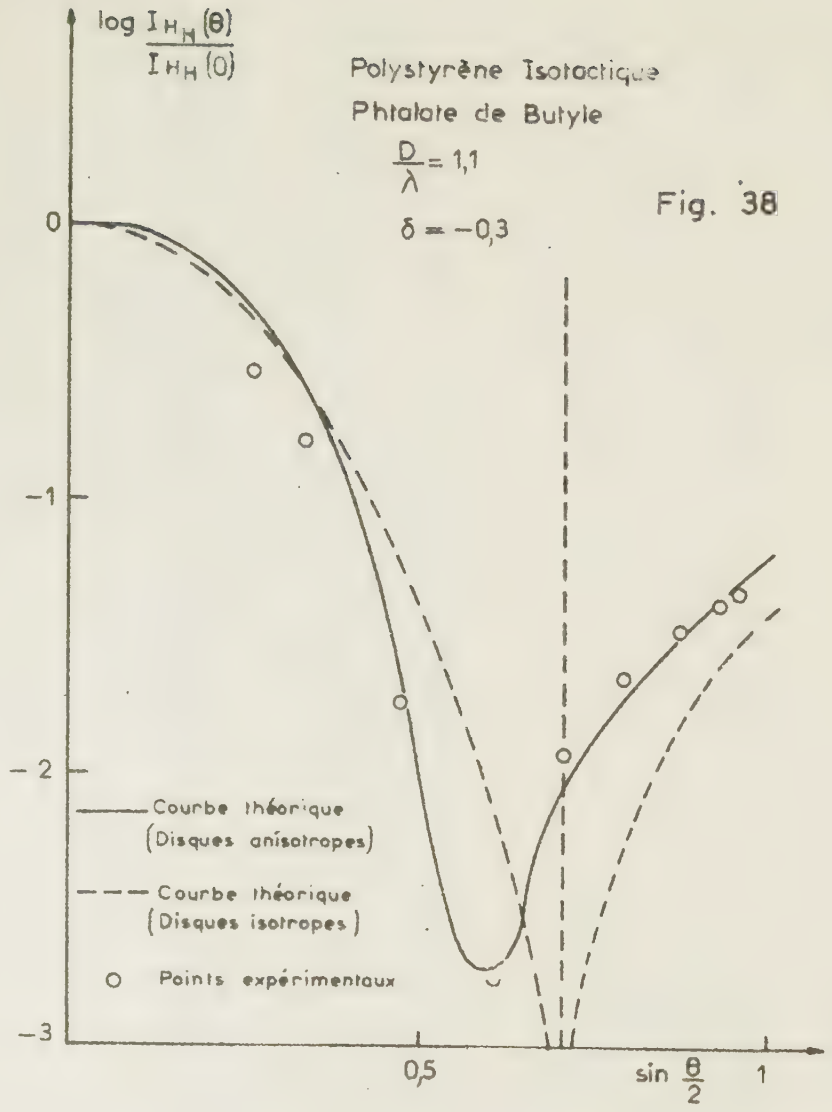


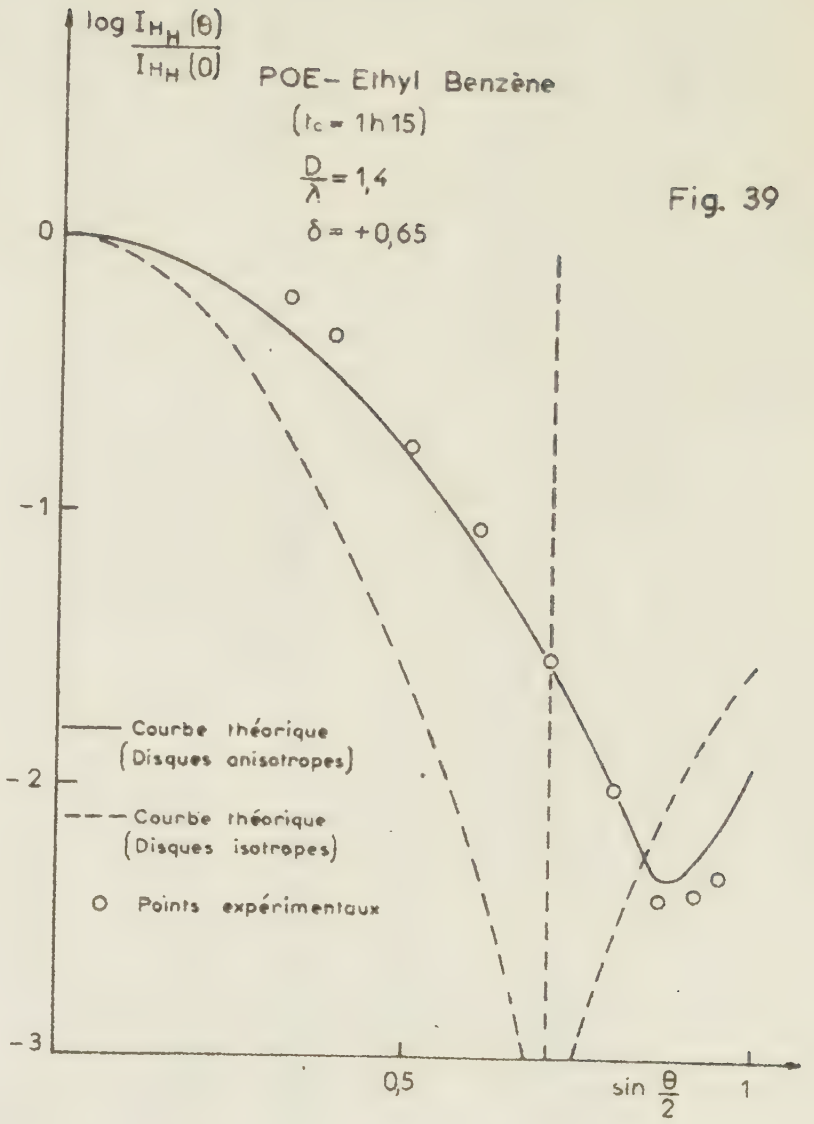
Comparaison quantitative des courbes de répartition angulaire théoriques I_{V_V} et des résultats expérimentaux.





Comparaison quantitative des courbes de répartition angulaire théoriques I_{HV} et des résultas expérimentaux.





Comparaison quantitative des courbes de répartition angulaire théoriques I_{H_H} et des résultats expérimentaux.

C) DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Ayant justifié l'utilisation du modèle théorique et précisé son domaine de validité, il importe maintenant de discuter les résultats expérimentaux dans le cadre du problème de la cristallisation et de tirer les conclusions auxquelles ils peuvent conduire.

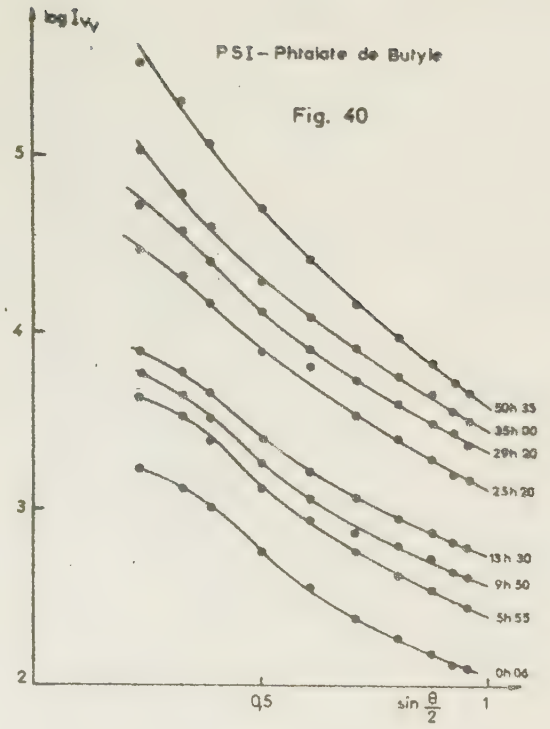
1) Evolution des systèmes au cours de la cristallisation

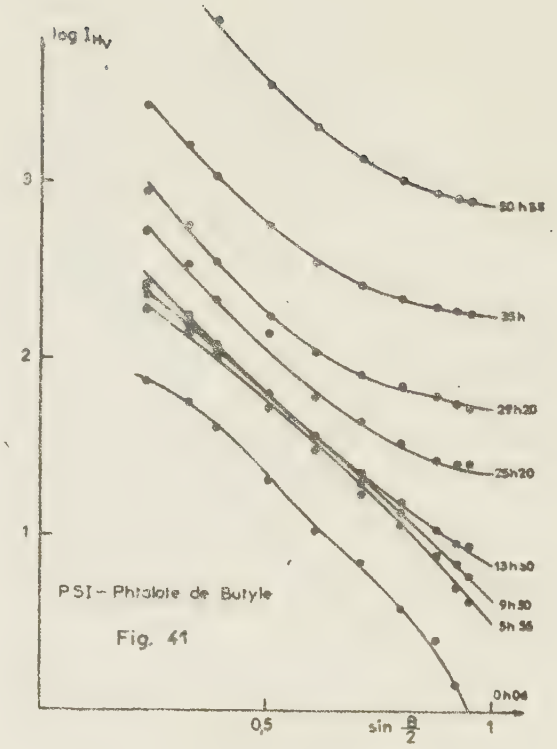
a) Transformations observées sur les courbes de répartition angulaire d'intensité diffusée.

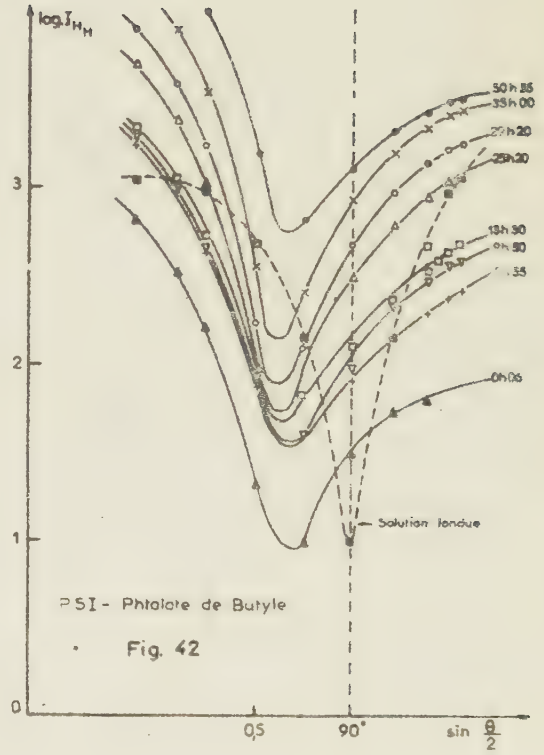
Les figures 40, 41 et 42 montrent les transformations subies au cours de la cristallisation du PSI par les courbes I_{V_V}, I_{H_V} et I_{H_H} représentées en fonction de $\sin \frac{\Theta}{2}$.

Dans le cas de la composante I_{V_V} qui ne dépend que de la variable $k = \frac{2\pi D}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2}$ et dont la représentation théorique est donnée par la figure 7, il est facile de vérifier que qualitativement l'effet du temps de cristallisation peut s'expliquer par une augmentation de k à angle constant. Pour les autres composantes, l'interprétation est un peu plus difficile car les courbes de répartition angulaire dépendent de k et de fonctions trigonométriques de Θ. Cependant, une analyse qualitative simple basée sur l'étude des courbes théoriques 8 et 9 montre que la seule explication de l'évolution des courbes expérimentales en fonction du temps de cristallisation consiste à admettre une augmentation de $\frac{D}{\lambda}$.

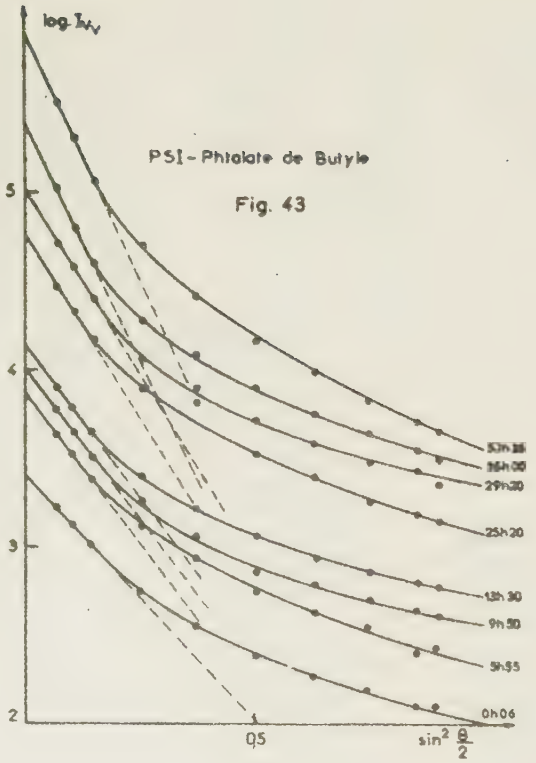
Dans leur représentation en fonction de $\sin^2 \frac{\Theta}{2}$, données par les figures 43 et 44, les composantes I_{V_V} et I_{H_V} présentent une partie linéaire pour les petites valeurs de Θ. On observe de plus un changement de courbure pour les grandes valeurs de Θ semblable à celui que manifestent les courbes théoriques lorsque $\frac{D}{\lambda}$ augmente. Des exemples de ces courbes théoriques sont données par les figures 11 et 12. Les courbes de répartition angulaire obtenues en lumière naturelle représentées sur la figure 45 ont un aspect peu différent de celui des courbes I_{V_V}.

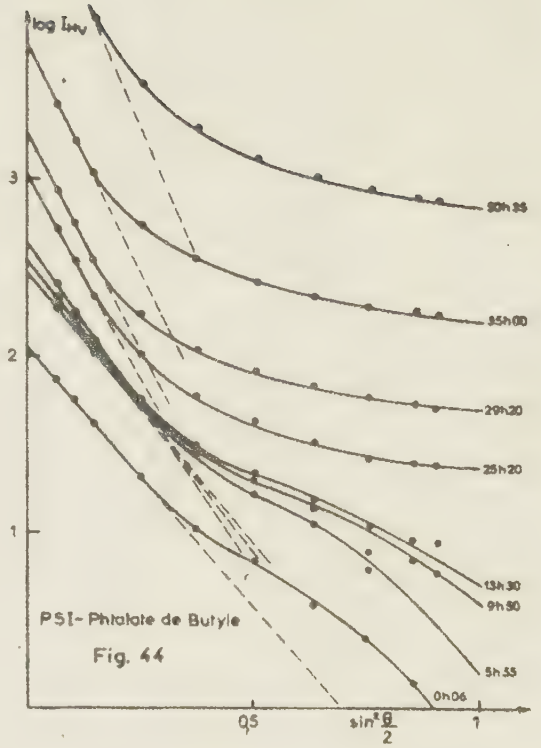


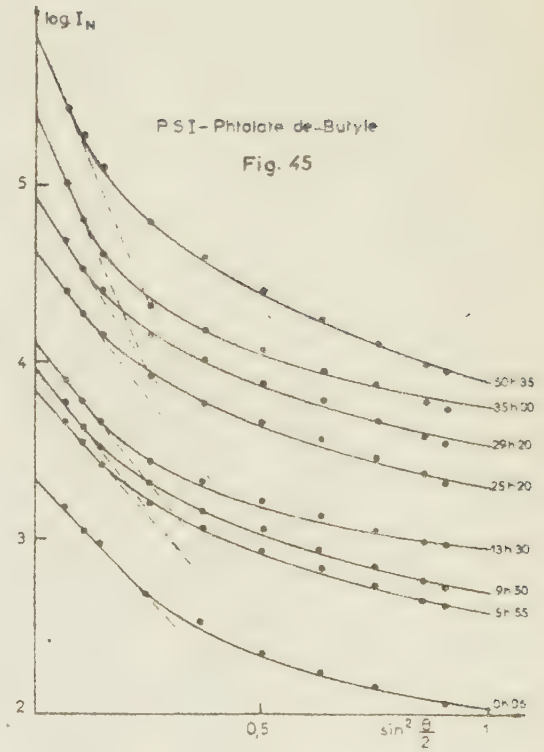




Evolution des répartitions angulaires de log I_{V_V}, log I_{H_V} et log I_{H_H} représentées en fonction de sin $\frac{\Theta}{2}$ au cours d'une cristallisation isotherme.







Evolution des répartitions angulaires de log I_{V_V}, log I_{H_V} et log I_N représentées en fonction de $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ au cours d'une cristallisation isotherme.

b) Précision des mesures

Les parties initiales linéaires des différentes composantes représentées en fonction de $\sin^2\frac{\Theta}{2}$ permettent de calculer l'anisotropie et les dimensions des cristaux en suspension. Pour discuter plus valablement des résultats obtenus, il est intéressant d'évaluer la précision avec laquelle ces paramètres sont déterminés. En lumière naturelle, les pentes à l'origine sont évaluées à 5 pour cent près dans les cas les plus favorables et l'erreur commise peut atteindre 20 pour cent lorsque $\frac{D}{\lambda}$ augmente, l'extrapolation linéaire devenant alors plus incertaine comme le montre les figures 11 et 12. Il en résulte que D est déterminé à 2,5 pour cent près mais que pour des cristaux de plus grandes dimensions l'erreur peut aller jusqu'à 10 pour cent.

L'erreur commise sur l'anisotropie δ est fonction de la précision avec laquelle sont évaluées les pentes initiales de I_{V_V} et de I_{H_V}. En début de cristallisation, la précision sur la pente de I_{V_V} est de l'ordre de 5 pour cent et celle sur I_{H_V} de 10 pour cent, cette composante étant plus faible. Pour les dernières mesures les erreurs peuvent être quatre fois plus importantes.
Dans les conditions les plus favorables, ρ_V est estimé à 15 pour cent près et δ sera ainsi déterminé avec une précision de l'ordre de 8 pour cent.

c) Variation de ρ_V au cours de la cristallisation

Compte tenu de l'imprécision affectant le facteur de dépolarisation ρ_V, on peut constater, surtout dans le cas des cristaux d'homopolymères, que ce paramètre reste constant en début de cristallisation mais diminue ensuite très sensiblement lorsque les cristaux croissent. Deux exemples illustrent cette variation de ρ_V.

POE - Acétate d'Isoamyle

Temps de cristallisation	1h20	2h10	3h20	4h30	6h50
$\rho_V \cdot 10^2$	0,43	0,45	0,44	0,31	0,2

PSI - Phtalate de Butyle

Temps de cristallisation	0h06	5h55	9h50	13h30	25h20	29h20	35 h
$\rho_V \times 10^2$	4,8	5	4	3,5	2,2	2	2,4

Cette diminution de ρ_V, donc de l'anisotropie, est observée concomitamment à l'augmentation d'épaisseur mise en évidence par l'étude du comportement asymptotique. Elle peut être attribuée à une agrégation irrégulière et éventuellement à l'incorporation de solvant dans l'agrégat diffusant.

Les valeurs des anisotropies citées dans le tableau 3 correspondent aux mesures faites en début de cristallisation où les cristaux lamellaires sont peu agrégés.

d) Problème de l'épaisseur et de la concentration

- S'il était possible de déterminer la concentration c en polymère cristallisé, l'ordonnée à l'origine de l'asymptote donnerait le rapport $\frac{M}{S}$ (voir relation 60). En remplaçant la masse moléculaire par sa valeur $\frac{\pi D^2}{4} e \rho N_A$, on pourrait alors remonter à l'épaisseur des plaquettes connaissant la densité ρ du cristal. Or la concentration n'est pas accessible par diffusion de la lumière uniquement ; on peut alors en avoir une valeur approchée en opérant de manière inverse, c'est-à-dire en se donnant l'épaisseur de plaquettes que l'on peut essayer d'évaluer à partir de la pente asymptotique tirée de l'expression (61) de Porod. Le calcul de l'épaisseur n'a de sens que s'il est fait en fin de cristallisation des homopolymères où la pente est appréciable. Il conduit alors à des épaisseurs de 500 à 800 Å compatibles avec celles de cristaux formés par l'empilement de plusieurs monocristaux dont l'épaisseur est de l'ordre de 100 Å.

Sur la base d'une épaisseur de 100 Å pour les cristaux de copolymère et de 500 Å pour les cristaux d'homopolymères, nous avons alors effectué le calcul des concentrations correspondant aux mesures effectuées à la fin des cycles de cristallisation.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4 et montrent que seule une très faible fraction de polymère en solution a cristallisé, il faut préciser que ce taux ne correspond pas au taux final de cristallisation du polymère en solution, mais à la limite imposée aux mesures de diffusion de la lumière par la décantation des cristaux au fond de la cellule d'une part, par la diffusion secondaire et par l'approximation de Rayleigh-Gans d'autre part.

	Taux de cristallisation
PSI - Phtalate de Butyle	0,8 %
POE - Acétate d'Isoamyle	0,4 %
- - Ethyl benzène	0,12 %
- - Tétraline	1,3 %
COP 388 Acétate d'Isoamyle	0,3 %
- Ethyl benzène	1,2 %
COP 464 Acétate d'Isoamyle	2,2 %

TABLEAU 4 : Taux de cristallisation évalués sur les différents système étudiés.

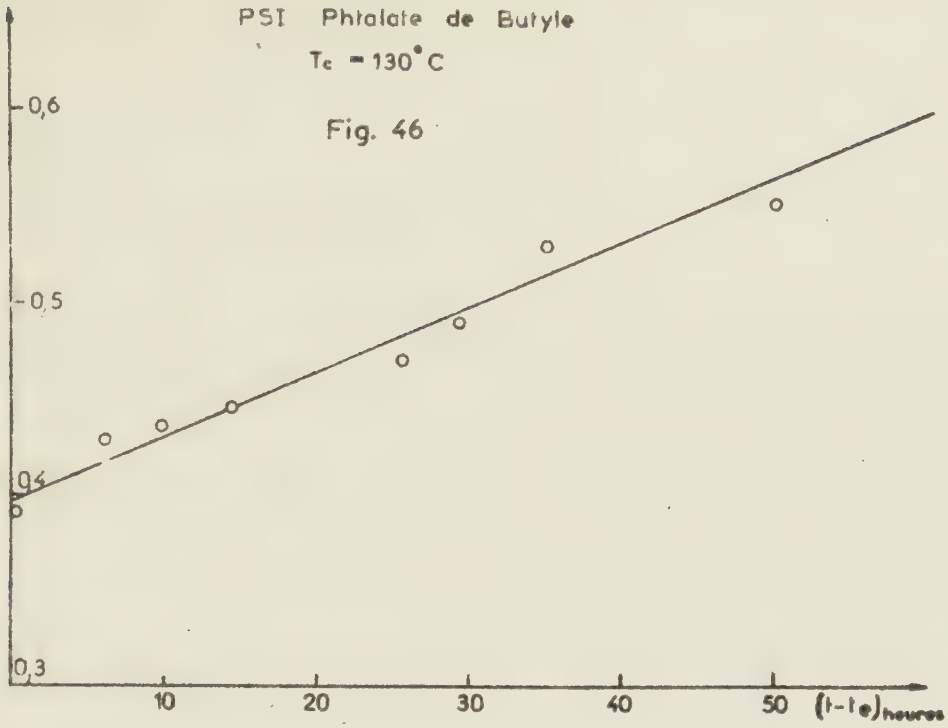
Nous avons envisagé d'utiliser la dilatométrie comme méthode annexe de détermination du taux de cristallisation, mais il est difficilement concevable d'effectuer des mesures dilatométriques et de diffusion de la lumière simultanément sur une même suspension de cristaux et de plus la précision de cette méthode (29) aux concentrations où l'on opère et aux taux de cristallisation observés est nettement insuffisante pour dégager des valeurs significatives.

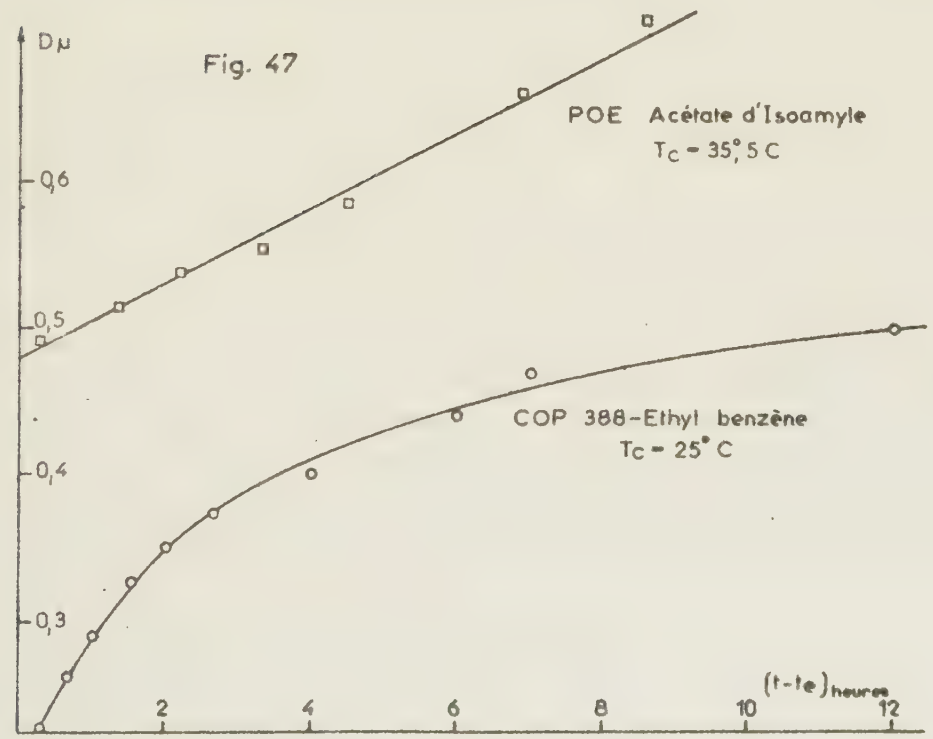
e) Variation des dimensions

La variation des dimensions des cristaux fournies par les pentes à l'origine en fonction du temps donne l'allure de leur cinétique de croissance. Les figures 46 et 47 montrent les résultats obtenus pour les cristaux de PSI dans le Phtalate de Butyle, pour ceux de POE dans l'Acétate d'Isoamyle et enfin pour les cristaux de COP 388 dans l'Ethyl benzène.

Les temps portés en abscisse correspondent aux temps mesurés à partir de l'instant où la cellule de diffusion a été portée à la température de cristallisation corrigés d'un temps t_e tenant compte de la mise en équilibre thermique de la solution (10').

Une différence sensible entre les cinétiques de croissance des cristaux d'homopolymère et de copolymère peut être observée, les premières présentant une allure quasi linéaire en fonction du temps et les secondes accusant un ralentissement très important. Cette allure de croissance des cristaux de copolymère peut être dûe à la nature de l'échantillon pour lequel la cristallisation provoque un fractionnement spécifique en composition (29), ce fractionnement résultant du rejet des séquences de POE, attachées à des séquences de PS trop longues, qui ne peuvent s'incorporer dans le réseau cristallin. Il en résultera une diminution de la vitesse de croissance.





Variation des dimensions des cristaux en fonction du temps au cours de cristallisations isothermes.

2) Anisotropie et structure

Le tableau 3 rassemble les valeurs de l'anisotropie δ pour les différents systèmes étudiés. Rappelons que ce paramètre est caractéristique des cristaux mais dépend aussi de l'indice de réfraction n_s du solvant.

Nous allons maintenant essayer de déterminer à partir des valeurs expérimentales les quantités α_o et $(\beta - \alpha)$ spécifiques des cristaux.

Examinons tout d'abord les résultats relatifs au PSI. La polarisabilité moyenne du cristal, α_o, ne peut être déduite pour ce cas particulier que des mesures d'indices de réfraction faites précédemment sur les sphérolites de ce polymère. Si l'on suppose (1) qu'un sphérolite est constitué par un assemblage à symétrie sphérique de plaquettes dont l'axe, perpendiculaire au rayon subit une rotation continue lorsqu'on s'éloigne du centre, on aura entre les polarisabilités α_t et α_r du sphérolite et les polarisabilités α et β du cristal les relations suivantes :

$$\alpha_r = \alpha = 8,483.10^{-2} \quad \text{et} \quad \alpha_t = \frac{\alpha + \beta}{2} = 8,132.10^{-2}$$

desquelles on peut déduire :

$$\alpha_o = \frac{\beta + 2\alpha}{3} = 8,249.10^{-2} \quad \text{et} \quad (\beta - \alpha)_{sph} = -0,702.10^{-2}$$

Cette dernière valeur de $(\beta - \alpha)$ est certainement entachée d'une erreur importante, car elle est calculée à partir d'un modèle simplifié du sphérolite ; nous la retiendrons cependant comme élément de comparaison. La valeur de α_o constituant une moyenne peut être considérée comme plus précise. La polarisabilité spécifique α_s du milieu peut être calculée à partir de l'indice de réfraction du Phtalate de Butyle à 130° C ($n_s = 1,4825$) en appliquant la relation de Lorenz-Lorentz. Elle est égale à $6,847.10^{-2}$.

En utilisant la valeur de l'anisotropie δ mesurée sur les cristaux lamellaires de PSI et celles de α_o et α_s données précédemment on obtient la valeur de $(\beta - \alpha)_{DDL}$ mesurée sur le cristal.

$$(\beta - \alpha)_{DDL} = -1,26 \cdot 10^{-2}$$

Il y a donc un écart assez considérable entre ces deux valeurs de l'anisotropie propre du cristal, écart que nous discuterons plus tard.

Pour le POE, les résultats peuvent être exploités différemment car nous avons pu étudier les cristaux de ce polymère dans des liquides d'indices de réfraction différents. En effet, si on représente la variation de $\frac{1}{\delta} = \frac{3(\alpha_o - \alpha_s)}{(\beta - \alpha)}$ en fonction de α_s, on obtient une droite de pente $-\frac{3}{(\beta-\alpha)}$ et qui coupe l'axe des α_s lorsque $\alpha_s = \alpha_o$.
Cette représentation est donc fort utile car elle permet de déterminer $(\beta - \alpha)$ et α_o à partir des seules mesures de diffusion de lumière. Sur la figure 48 nous avons représenté les variations des valeurs de $1/\delta$ en fonction de α_s pour les cristaux de POE étudiés dans trois solvants différents. α_s est déduit comme toujours des indices de réfraction par la relation de Lorenz-Lorentz. Les trois points expérimentaux ainsi obtenus s'alignent de manière très satisfaisante montrant ainsi que la relation 38 est vérifiée c'est-à-dire que les variations de champ interne dans des cristaux sont pratiquement négligeables lorsque la constante diélectrique du solvant est modifiée.

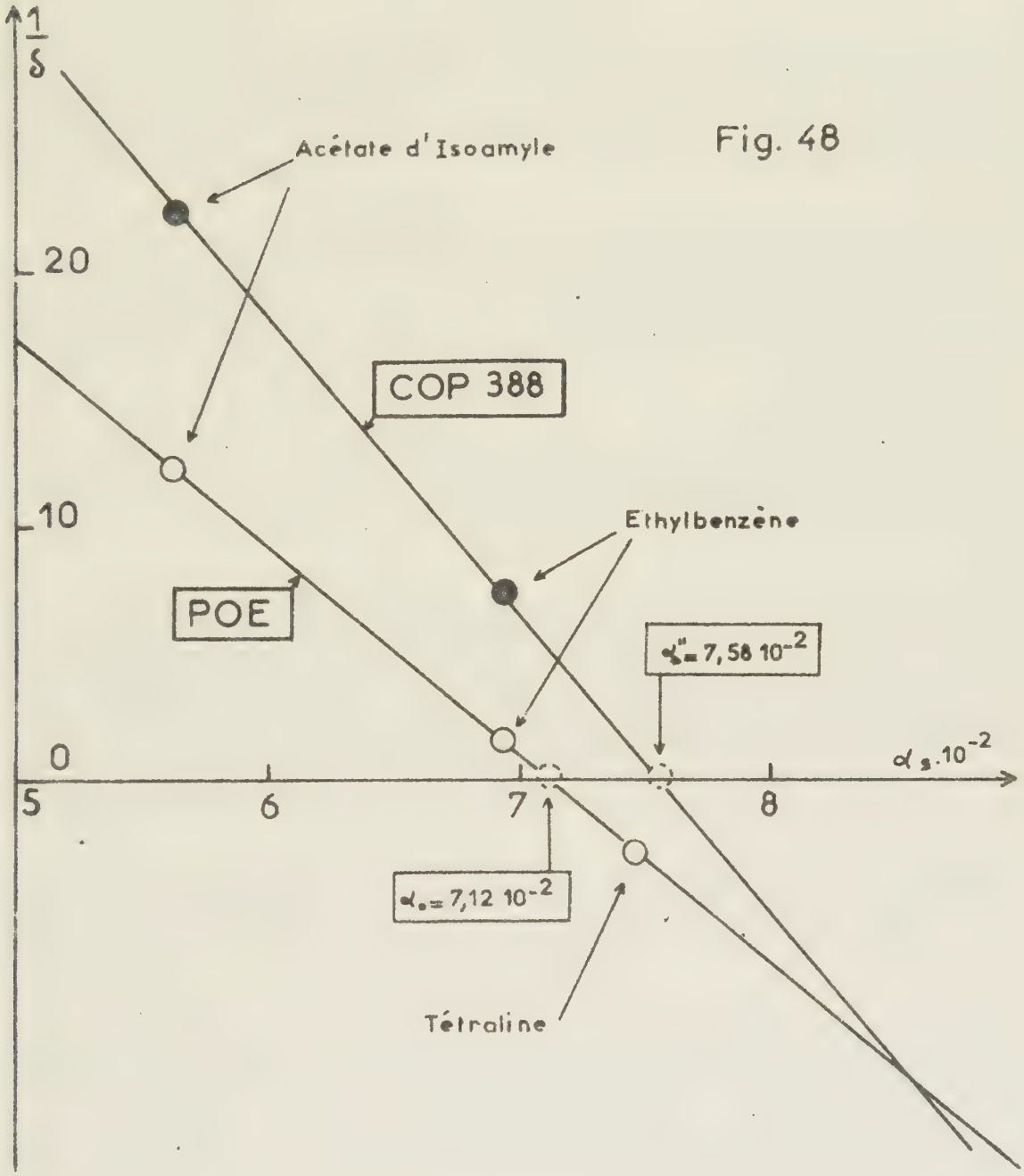
Le point d'ordonnée nulle et la pente de cette droite conduisent aux valeurs suivantes :

$$\alpha_o = 7,12 . 10^{-2} \quad \text{et} \quad (\beta - \alpha)_{DDL} = 0,34 . 10^{-2}$$

A titre de comparaison, nous avons mesuré par la méthode de la frange de Becke (18) les indices radial et tangentiel d'un sphérolite de POE cristallisé en masse. On obtient ainsi : $n_r = 1,502$ $n_t = 1,511$.
De ces indices on peut alors remonter aux valeurs de α et β puis à $(\beta - \alpha)_{Sph}$ en utilisant le modèle de sphérolite décrit plus haut, on aboutit alors à

$$(\beta - \alpha)_{Sph} = + 0,22 . 10^{-2}$$

Nous nous sommes enfin servis d'un troisième élément de comparaison qui est la valeur théorique de $(\beta - \alpha)_{Th}$ obtenue à partir des modèles structuraux des deux polymères. Si l'on admet comme d'autres auteurs (1) que les hélices formées par les polymères cristallisés ont leur axe perpendiculaire au plan des plaquettes, la quantité $(\beta - \alpha)_{Th}$ sera égale à la différence des polarisabilités spécifiques suivant l'axe de l'hélice et dans le plan perpendiculaire, c'est-à-dire à $(P_{\parallel} - P_{\perp})$.



Variation de $1/\delta$ en fonction de α_s pour les suspensions de cristaux de POE et de COP 388.

Le principe du calcul théorique ainsi que les résultats numériques obtenus se trouvent dans l'appendice B. Afin de faciliter la discussion de l'ensemble des résultats, nous les avons reportés dans le tableau 5 contenant les principales caractéristiques optiques que nous avons déterminées pour le PSI et le POE.

Pour ces deux polymères, les valeurs théoriques de $(\beta - \alpha)$ calculées à partir des valeurs des polarisabilités de Denbigh, $(\beta - \alpha)_{DDL}$ et $(\beta - \alpha)_{Sph}$ se placent dans le même ordre. Il est normal que les valeurs théoriques obtenues soient supérieures aux valeurs mesurées expérimentalement.

Le calcul ne fait intervenir en effet, ni les imperfections dans la structure cristalline, ni les effets des repliments et ne tient pas compte du champ interne qui n'est pas négligeable dans un réseau cristallin aussi compact.

Dans le cas du POE, les valeurs des polarisabilités de Bunn conduisent à des biréfringences théoriques plus faibles que celles observées expérimentalement bien que ces valeurs soient déduites de mesures faites sur de n-paraffines à l'état cristallisé. La même observation avait été faite par Stein et ses collaborateurs (31) en comparant la biréfringence théorique des cristaux de Polypropylène aux valeurs des biréfringences d'étirement de ce polymère.

Les valeurs théoriques de $(\beta - \alpha)$ calculées pour le PSI sont peu affectées par la différence des valeurs des polarisabilités de Bunn et de Denbigh car pour ce polymère, la contribution des noyaux benzèniques est bien plus élevée que celle des autres liaisons.

Il est enfin logique que les valeurs de $(\beta - \alpha)_{Sph}$ obtenues à partir d'un modèle simpliste de sphérolite soient les plus basses. Dans ce modèle en effet les axes des cristaux sont perpendiculaires aux rayons des sphérolites, il est possible, en fait, que ces axes aient une certaine inclinaison par rapport aux rayons, ce qui entrainerait à sous-estimer la valeur de $(\beta - \alpha)_{Sph}$.

Dans le tableau 5, nous avons aussi reporté les différentes valeurs des indices calculés à partir des polarisabilités mesurées. Il est à remarquer que pour les deux polymères étudiés les valeurs de n_o obtenues pour les polymères cristallins sont légèrement supérieures aux indices de réfraction des polymères amorphes ($n_{a_{PS}} = 1,597$ et $n_{a_{POE}} = 1,485$) ce qui est parfaitement normal.

L'ensemble des résultats relatifs aux mesures d'indices de réfraction et d'anisotropie est donc tout à fait cohérent et il est maintenant intéressant de voir quels sont les renseignements que nous pouvons tirer des mesures faites sur les cristaux de copolymère Polyoxyéthylène-Polystyrène.

Nous avons reporté sur la figure 48 les valeurs de $\frac{1}{\delta}$ obtenues pour le copolymère 388 (voir tableau 3) en fonction de la polarisabilité spécifique α_s des solvants utilisés. La pente et le point d'ordonnée nulle de la droite passant par les deux points expérimentaux auront dans le cas du copolymère une interprétation différente.

En effet, l'anisotropie δ contient d'une part la contribution : $(\beta - \alpha)$ du Polyoxyéthylène cristallisé et d'autre part celle du Polystyrène qui l'entoure : $(\beta' - \alpha')$.

Si Φ_1 est la fraction en volume de la partie POE $(1 - \Phi_1)$ celle de la partie P.S., δ sera de la forme :

$$\delta = \frac{\Phi_1 (\beta - \alpha) + (1 - \Phi_1)(\beta' - \alpha')}{3\left[\Phi_1 (\alpha_o - \alpha_s) + (1 - \Phi_1)(\alpha'_o - \alpha_s)\right]} = \frac{\beta'' - \alpha''}{3(\alpha''_o - \alpha_s)} \qquad (77)$$

où α_o est la polarisabilité moyenne du POE cristallisé et α'_o celle du P.S.

$\beta'' - \alpha''$ la différence de polarisabilité relative à l'ensemble du cristal.

$\alpha''_o = \Phi_1 \alpha_o + (1 - \Phi_1)\alpha'_o$ la polarisabilité moyenne du cristal.

La droite de la figure 48 conduit à $\alpha''_o = 7,58.10^{-2}$ que l'on peut comparer à la polarisabilité moyenne du cristal α'''_o calculée en introduisant dans l'expression de α''_o la polarisabilité mesurée de la partie POE $(\alpha_o = 7,12.10^{-2})$ et la polarisabilité du P.S. amorphe $(\alpha'_o = 8,14.10^{-2})$ avec $\Phi_1 = 0,5721$ et $(1 - \Phi_1) = 0,4279$. On est ainsi conduit à $\alpha'''_o = 7,55.10^{-2}$ peu différent de α''_o mesuré.

De la pente de la droite nous déduisons $(\beta'' - \alpha'') = 0,263.10^{-2}$ qui permet de calculer, à partir de la relation (77) la contribution de la partie P.S. :

$$(\beta' - \alpha') = + 0,16 \ . \ 10^{-2}$$

Un calcul identique opéré avec les résultats relatifs au copolymère 464 nous conduit à :

$$(\beta' - \alpha') = + 0,14 \ . \ 10^{-2}$$

Dans ces deux cas, nous pouvons constater une contribution positive très importante de la partie Polystyrène (supérieure à 50 % de $(\beta'' - \alpha'')$). Ce résultat est très surprenant car lorsqu'on calcule le nombre de chaînes de polystyrène par unité de surface de cristal, on trouve qu'il y a en moyenne une extrémité de chaîne pour 160 $\AA^2$. Les chaînes de Polystyrène sont donc très rapprochées les unes des autres. Un raisonnement qualitatif semble suggérer qu'elles sont de ce fait étirées dans la direction perpendiculaire à la surface du cristal. On s'attendrait donc à ce que la contribution de la partie Polystyrène soit négative et non pas positive comme nous l'avons mesurée. Cette anomalie peut être rapprochée de celle qu'a observé Gramain (32) en étudiant par biréfringence d'écoulement des copolymères de Polystyrène greffé sur du Polyméthacrylate de méthyle. La seule explication possible dans notre cas serait d'admettre que les chaînes de Polystyrène se couchent sur l'interface cristal solution ce qui parait peu probable du fait de l'incompatibilité entre le Polystyrène et le Polyoxyéthylène.

Il semble donc que seules d'autres expériences faites par exemple avec des copolymères de compositions différentes pourront préciser la conformation des chaînes de Polystyrène à la surface de ces cristaux.

	Polystyrène Isotactique	Polyoxyéthylène
n_r	1,629	1,502
n_t	1,597	1,511
n_α	1,646 *	1,496 *
n_β	1,533 *	1,526 *
n_o	1,608	1,506
$(\beta - \alpha)_{Sph} . 10^2$	- 0,70	+ 0,22
$(\beta - \alpha)_{DDL} . 10^2$	- 1,26 *	+ 0,34 *
$(\beta - \alpha)_{Th} . 10^2$	- 2,77 (Denbigh) - 3,09 (Bunn)	+ 0,566 (Denbigh) + 0,175 (Bunn)

TABLEAU 5 : Caractéristiques optiques des cristaux de Polystyrène Isotactique et de Polyoxyéthylène.

Remarque : Le dernier chiffre des valeurs signalées par une astérisque n'est pas significatif.

D) MESURES COMPLEMENTAIRES

Franta (33) avait signalé il y a quelques années que les cristaux de POE et de copolymère s'orientaient facilement dans un champ électrique.

Comme les expériences d'orientation en champ continu ou en champ alternatif dans lesquelles on utlise comme moyen de détection, soit la biréfringence (effet Kerr), soit la modification de l'intensité diffusée, permettent d'obtenir de nombreuses indications sur la taille et l'anisotropie des particules, il nous a paru intéressant de complèter nos mesures de diffusion de la lumière en l'absence de champ par des mesures sur des suspensions de cristaux soumises à un champ électrique d'orientation et par des mesures d'effet Kerr.

1) Confirmation du signe de l'anisotropie des cristaux de POE et de copolymère - Mode d'orientation des cristaux dans un champ électrique.

a) Effet Kerr

Nous avons utilisé le montage conçu et réalisé par Benoit (34). La suspension de cristaux est placée dans une cuve parallélépipèdique thermostatée dans laquelle plongent deux électrodes parallèles.

Un faisceau lumineux traverse la cuve dans le sens de la longueur et deux nicols en position croisée sont placés à l'entrée et à la sortie de la cuve sur le trajet optique, leur direction de polarisation faisant un angle de 45° avec celle du champ électrique. L'observation de la lumière à la sortie du montage est faite, soit en détection linéaire en interposant une lame quart d'onde et en rétablissant l'extinction par une rotation de l'analyseur dont on note le signe et la grandeur, soit en détection quadratique en mesurant directement l'intensité transmise à l'aide d'un photomultiplicateur relié aux plaques d'un oscillographe cathodique.

En détection linéaire, on peut évaluer la biréfringence $(n_e - n_o)$ du cristal uniaxe équivalent, n_o étant l'indice ordinaire (vibrations perpendiculaires au champ électrique) et n_e l'indice extraordinaire (vibrations parallèles au champ).

Les mesures effectuées sur les suspensions de cristaux de POE et de COP 388 dans l'Acétate d'Isoamyle soumises à un champ électrique continu de 900 V/cm ont mis en évidence une biréfringence électrique de même signe ($n_e - n_o < O$) et de signe opposé à celle du Nitrobenzène que l'on sait positive (35). On s'est assuré par une mesure effectuée avec les polariseurs croisés parallèles et perpendiculaires au champ que la variation de la composante dépolarisée de la lumière diffusée ne représente qu'une fraction négligeable de la variation d'intensité dûe àla biréfringence.

L'identité du signe d'anisotropie des cristaux des deux polymères se trouve donc définitivement confirmée.

De la biréfringence électrique négative, nous pouvons tirer des renseignements utiles concernant l'orientation de ces cristaux dans un champ électrique.

Compte tenu de la symétrie des cristaux, ils ne peuvent s'orienter que parallèlement ou perpendiculairement au champ électrique.

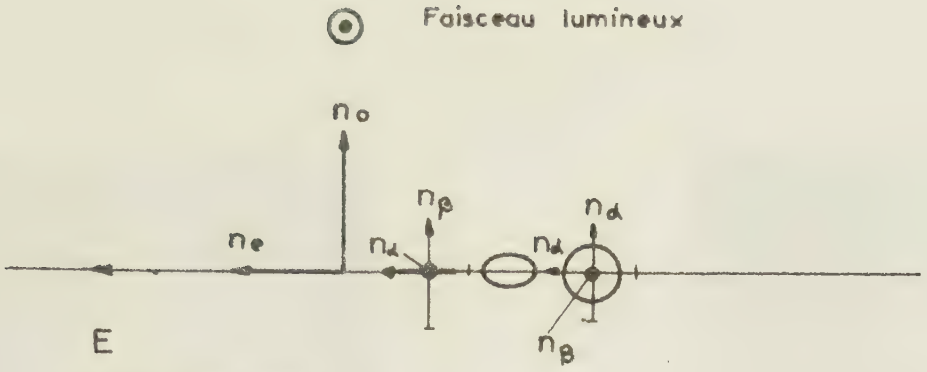
Seul le premier mode d'orientation proposé est compatible avec les résultats expérimentaux.

En effet, si le plandes plaquettes se trouve orienté parallèlement au champ, à l'indice de réfraction extraordinaire correspondra l'indice de réfraction dans le plan du cristal n_α et à l'indice ordinaire la moyenne des indices de réfraction suivant l'axe du disque et dans le plan, soit $\frac{n_\alpha + n_\beta}{2}$, ceci en supposant que les cristaux sont totalement orientés (voir figure 49). Cette hypothèse sera confirmée par la suite à l'aide des mesures quantitatives de diffusion de la lumière.

Pour les cristaux de POE, nous avons montré que $n_\alpha = 1,496$ et $n_\beta = 1,526$. Ces valeurs conduisent à $n_e - n_o < O$, en accord avec l'observation expérimentale.

b) Diffusion de la lumière aux petits angles en champ électrique.

L'orientation du plan des cristaux suivant le champ électrique, qui est au premier abord surprenante, peut être facilement confirmée par des mesures de diffusion de la lumière aux petits angles sur des suspensions de cristaux de grande taille (1 μ environ).



$n_e = n_\alpha$ $\qquad n_o = \frac{n_\alpha + n_\beta}{2}$ $\qquad n_e - n_o < 0$

Effet Kerr

Fig. 49

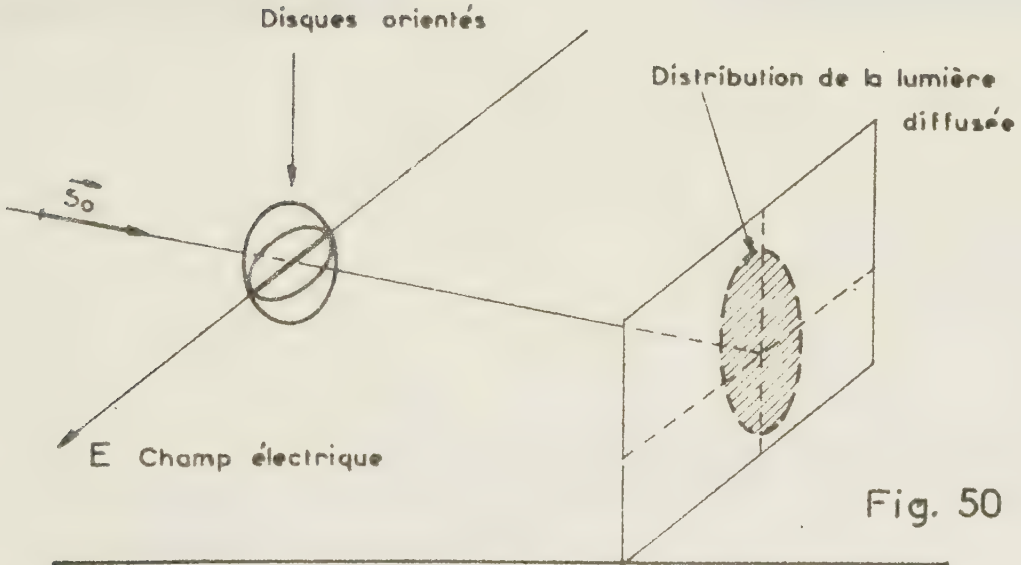


Fig. 50

DDL aux petits angles avec champ d'orientation

a

b

Fig. 51 Clichés de diffusion de la lumière aux petits angles (lumière naturelle) obtenus à partir d'une suspension de cristaux de COP 388 dans l'Acetate d'Isoamyle.

a : sans champ électrique d'orientation

b : avec champ électrique d'orientation horizontal
(E = 500 V/cm)

Si ces cristaux non orientés se trouvent placés dans un milieu d'indice de réfraction très différent de leur indice moyen, la répartition de la lumière naturelle diffusée présentera une symétrie circulaire consécutive à la symétrie sphérique du système diffusant.

La figure 51a représente un tel cliché obtenu pour des cristaux de COP 388 (n_o = 1,548) en suspension dans l'Acétate d'Isoamyle (n_s = 1,349).

Si on soumet cette suspension à un champ électrique d'orientation et si les plaquettes s'orientent parallèlement au champ, nous devrons observer une déformation du cliché de diffusion suivant une direction perpendiculaire à la direction d'orientation des particules (4).

La figure de diffusion passant de celle prévue par la diffraction par une ouverture circulaire à celle obtenue pour une ouverture allongée suivant la direction du champ comme le montre la figure 50. Ces prévisions se trouvent parfaitement réalisées expérimentalement comme le montre le cliché 51b obtenu en lumière naturelle avec la suspension de cristaux de COP 388 soumise à un champ électrique horizontal.

La direction d'orientation des cristaux dans un champ électrique se trouve ainsi totalement confirmée.

c) Diffusion de la lumière à $\Theta = 90°$ en champ électrique

L'orientation des cristaux étant définie sans équivoque, il était intéressant d'en avoir une évaluation quantitative, c'est-à-dire de préciser le degré d'orientation pour un champ électrique donné.

Dans ce but, nous avons utilisé la méthode de diffusion de la lumière en champ électrique développée par Wippler (36).

La figure 52 donne un schéma du principe des mesures. L'intensité diffusée est observée à $\Theta = 90°$, le champ électrique est établi entre deux électrodes plongées dans la cellule de diffusion de la lumière faisant un angle de $\pm$ 45° avec la direction du faisceau incident.

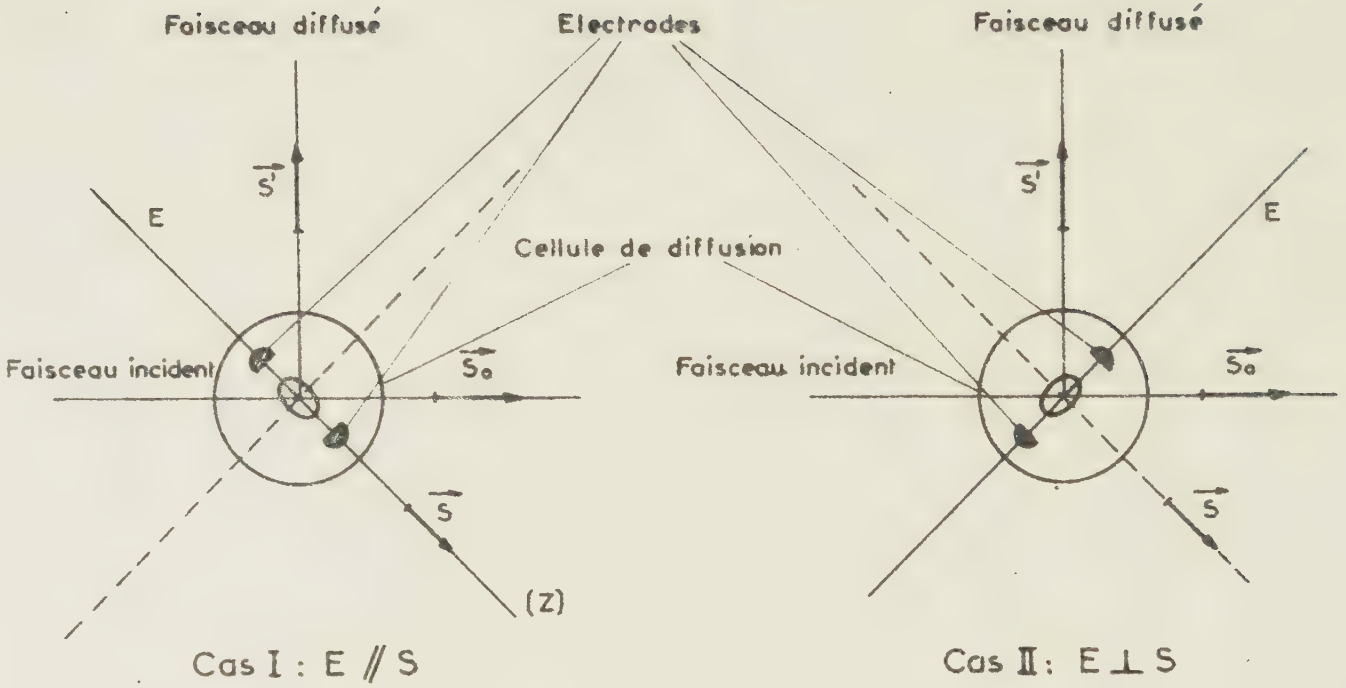


Fig. 52

Schéma de principe des mesures de diffusion de la lumière en champ électrique ($\Theta = 90°$).

Si I est l'intensité diffusée par la suspension non soumise au champ d'orientation, nous appellerons $\Delta I_{//}$ la variation d'intensité produite par un champ électrique dirigé parallèlement à $\vec{s}$ et $\Delta I_{\perp}$ la variation produite par un champ perpendiculaire à $\vec{s}$.

Les mesures ont été faites en lumière naturelle sur une suspension de cristaux de COP 388 dans l'Acétate d'Isoamyle soumise à un champ alternatif dont la fréquence pouvait varier entre 20 Hz et 200 KHz. Nous avons évalué les quantités $\frac{\Delta I_{//}}{I}$, $\frac{\Delta I_{\perp}}{I}$ et $\frac{\Delta I}{I} = -\frac{\Delta I_{//} + \Delta I_{\perp}}{I}$ pour différentes valeurs du champ appliqué et pour des fréquences variables. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux 6 et 7.

Le tableau 6 met en évidence une saturation en orientation des particules lorsque le champ atteint des valeurs de l'ordre de 400 V/cm. Il est alors intéressant de comparer les variations d'intensités obtenues à saturation à celles que l'on peut calculer théoriquement en supposant les plaquettes totalement orientées dans la direction du champ.

Le calcul peut être effectué par exemple à partir de l'expression (20) de l'amplitude diffusée. Nous nous placerons dans le cas des disques isotropes ($\zeta = o$) auxquels peut être assimiléela suspension de cristaux de copolymère étudiée ($\delta = 0,046$).

Dans ces conditions, pour $\Theta = 90°$, nous avons la relation :

$$E_N = E_{V_V} = 2\,KE_o A\beta \frac{J_1\left(\frac{\pi D}{\lambda}\sqrt{2}\sin\gamma\right)}{\frac{\pi D}{\lambda}\sqrt{2}\sin\gamma} \qquad (78)$$

- Dans le cas où les disques ont une orientation statistique, l'intensité se mettra sous la forme :

$$I_N = K^2 E_o^2 A^2 \beta^2 \frac{2}{\left(\pi \frac{D}{\lambda}\sqrt{2}\right)^2}\left[1 - \frac{J_1\left(2\pi\frac{D}{\lambda}\sqrt{2}\right)}{\pi\frac{D}{\lambda}\sqrt{2}}\right] \qquad (79)$$

(voir les expressions 29 et 33).

- Si les particules sont soumises à un champ d'orientation parallèle à $\vec{s}$ (cas I de la figure 52) nous pouvons voir en nous référant à la figure 1 que les angles de repérage des disques seront tels que $\gamma = \frac{\pi}{2}$ et $0 \leqslant \chi \leqslant 2\pi$. L'intensité diffusée $I_{//}$ se mettra alors sous la forme :

$$I_{//} = 4 K^2 E_o^2 A^2 \beta^2 \frac{J_1^2 \left(\frac{\pi D}{\lambda} \sqrt{2}\right)}{\left(\frac{\pi D}{\lambda} \sqrt{2}\right)^2} \qquad (80)$$

- Enfin si E est perpendiculaire à $\vec{s}$ (cas II de la figure 52), nous aurons $0 \leqslant \gamma \leqslant 2\pi$ et $\chi = 0$ et ainsi :

$$I_{\perp} = 4 K^2 E_o^2 A^2 \beta^2 \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{J_1^2 \left(\pi \frac{D}{\lambda} \sqrt{2} \sin \gamma\right)}{\left(\pi \frac{D}{\lambda} \sqrt{2} \sin \gamma\right)^2} d\gamma \qquad (81)$$

On peut alors calculer les quantités :

$$\frac{\Delta I_{//}}{I_N} = \frac{I_{//} - I_N}{I_N} \; ; \; \frac{\Delta I_{\perp}}{I_N} = \frac{I_{\perp} - I_N}{I_N} \text{ et } \frac{\Delta I}{I_N} = \frac{-\Delta I_{//} + \Delta I_{\perp}}{I_N}$$

qui correspondent à l'orientation totale des disques.

Nous avons effectué le calcul pour $\frac{D}{\lambda} = 1,3$ tel que nous l'avons évalué par une répartition angulaire de l'intensité diffusée par la suspension de monocristaux. L'intégrale intervenant dans l'expression (81) de $I_{\perp}$ a été évaluée numériquement. Les résultats sont les suivants :

$$\frac{\Delta I_{//}}{I_N} = -0,82 \; ; \; \frac{\Delta I_{\perp}}{I_N} = +3,7 \text{ et } \frac{\Delta I}{I_N} = 4,52$$

La comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus au voisinage de la saturation ($\frac{\Delta I_{//}}{I} = -0,74$, $\frac{\Delta I_{\perp}}{I} + 2,36$ et $\frac{\Delta I}{I} = 3,10$) nous montre que :

- d'une part, les signes des variations d'intensité observées sont en accord avec le mode d'orientation,

- d'autre part, que les valeurs expérimentales obtenues ne sont pas très différentes des valeurs théoriques ce qui nous indique que l'orientation des cristaux dans un champ électrique de l'ordre de 400 V/cm est pratiquement complète.

Des mesures effectuées en champ constant et à fréquence variable (tableau 7) indiquent que l'effet décroit considérablement au-delà de 500 Hz pour s'annuler complètement à des fréquences de quelques KHz. Cette observation nous sera utile lorsque nous cherchons à comprendre le mécanisme d'orientation des cristaux.

Fréquence constante N = 200 Hz - Champ variable			
$E_{V/cm}$	$\frac{\Delta I_{\perp}}{I}$	$\frac{\Delta I_{//}}{I}$	$\frac{\Delta I}{I}$
28,5	0	0	0
71,6	+0,18	-0,20	0,38
143	+0,78	-0,50	1,24
215	+1,68	-0,68	2,36
285	+1,84	-0,72	2,56
358	+2,04	-0,74	2,78
430	+2,36	-0,74	3,10

Tableau 6 : Variation de l'intensité diffusée en fonction du champ électrique d'orientation appliqué à une suspension de cristaux de COP 388 dans l'Acétate d'Isoamyle.

Champ constant E = 170 V/cm - Fréquence variable			
N_{Hz}	$\frac{\Delta I_{\perp}}{I}$	$\frac{\Delta I_{//}}{I}$	$\frac{\Delta I}{I}$
20	+1	-0,62	1,62
100	+1	-0,62	1,62
500	+0,6	-0,4	1,0
700	+0,4	-0,32	0,72
1000	+0,18	-0,26	0,44
2000	+0,04	-0,08	0,12
5000	0	0	0

Tableau 7 : Variation de l'intensité diffusée en fonction de la fréquence du champ électrique d'orientation appliqué à une suspension de cristaux de COP 388 dans l'Acétate d'Isoamyle.

2) Mécanisme d'orientation

Dans son étude de l'effet Kerr des suspensions de cristaux de POE et de copolymère POE-PS, Franta (33) avait interprété l'orientation des cristaux et la dispersion de l'effet Kerr qui tend vers zéro aux hautes fréquences comme dûe à la présence d'un moment électrique permanent.

A la lumière des renseignements obtenus sur la morphologie des particules il semble, en raison de la symétrie des hélices et de leur arrangement, qu'un tel moment ne puisse être que perpendiculaire au plan des plaquettes. S'il en était ainsi, les cristaux devraient s'orienter perpendiculairement au champ ce qui est en opposition totale avec nos résultatsexpérimentaux. De plus, dans l'hypothèse d'un moment permanent le temps de relaxation associé à la dispersion de l'effet Kerr devrait être identique au temps de relaxation de rotation de la particule. La dispersion de la diffusion de la lumière en champ électrique mesurée sur des plaquettes de dimension connue, identiques à celles qui ont été mesurées par effet Kerr semble montrer qu'il s'en faut de plusieurs ordres de grandeur.

Nous avons donc cherché par des mesures d'effet Kerr en régime impulsionnel et en régime sinusoïdal à comparer sur une même suspension la relaxation de rotation à la dispersion de la biréfringence.

a) Etude du temps de relaxation de rotation en régime impulsionnel

Si la courbe d'établissement de la biréfringence est liée de manière complexe aux dimensions de la particule et à son mécanisme d'orientation, la courbe de retour à l'orientation statistique ne dépend que de sa constante de diffusion de rotation (34).

Dans le cas où l'on opère en détection quadratique, l'intensité transmise à travers les nicols croisés est $I = I_o \sin^2 \frac{\varphi}{2}$ où le changement de phase φ est égal à $\frac{2\pi \Delta n l}{\lambda}$, l étant la longueur de la cellule et Δn la biréfringence électrique de la suspension de cristaux.

Si φ est petit, l'amplitude du signal est proportionnelle à $(\Delta n)^2$ et sa décroissance s'effectue suivant la loi :

$$(\Delta n)^2 = (\Delta n_o)^2 \quad e^{-12\ Dt} = (\Delta n_o)^2 \quad e^{\frac{-2t}{\tau}} \tag{82}$$

où Δn est la biréfringence à l'instant t.

Δn_o la biréfringence observée à champ constant et τ le temps de relaxation de rotation caractérisant le retour à l'isotropie quand un seul temps de relaxation suffit pour définir le système.

Dans la mesure où la suspension de particules est polydispersée en dimensions et où l'on atteint une orientation pratiquement complète, on peut tirer de la courbe de décroissance la distribution des dimensions. On se contente en général d'analyser la courbe en terme d'une somme d'exponentielles.
Vue la précision des diagrammes, il en suffit généralement de deux qui fournissent des valeurs extrêmes de la contante de diffusion de rotation.
La figure 53 donne un exemple de courbe de relaxation obtenu sur une suspension de cristaux de POE dans l'Acétate d'Isoamyle par photographie de la trace du faisceau lumineux sur l'écran d'un oscillographe cathodique.

De la courbe de décroissance, nous avons alors déduit :

$$0,066 \leqslant D \leqslant 1 \quad sec^{-1}$$

et $$2,5 \geqslant \tau \geqslant 0,16 \text{ sec.}$$

On peut comparer ces valeurs à celles calculées pour des disques (37) par la relation :

$$D = \frac{KT}{2\eta V} \quad p^2 \left(1 + \frac{1}{p} \text{ arctg } \frac{1}{p}\right) \tag{83}$$

où p est le rapport de l'épaisseur du disque à son rayon R,

η la viscosité du solvant,

V le volume du disque.

Pour des disques de 100 Å d'épaisseur les résultats sont :

Diamètre du disque (μ)	τ sec
0,2	0,014
0,4	0,113
0,6	0,5
0,8	1
1,0	1,8
1,2	2,6

Les valeurs de τ mesurées correspondent donc à des dimensions comprises entre 0,5 et 1,2 μ et sont parfaitement compatibles avec celles obtenues par diffusion de la lumière.

b) Etude de la relaxation de la biréfringence en régime sinusoïdal.

Le calcul de la variation de la biréfringence d'une suspension de particules orientables soumises à un champ électrique alternatif a été traité par différents auteurs (34, 38, 39). Les conclusions auxquelles ce calcul conduit peuvent être brièvement résumées ainsi :

- Si la fréquence du champ d'orientation est faible et comparable à l'inverse du temps de relaxation de rotation de la particule, les expressions de la biréfringence électrique en courant continu s'appliquent à chaque instant et l'on observe une modulation totale de cette biréfringence à une fréquence double de celle du champ d'orientation.

- Aux fréquences élevées, deux cas doivent être distingués :

  . Si le mécanisme d'orientation est dû à un dipole permanent, la biréfringence tend à s'annuler lorsque la fréquence augmente.

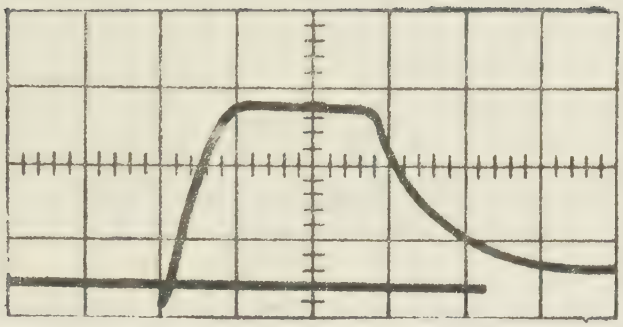
  . Si le mécanisme est dû à un dipole induit, la biréfringence tend vers une valeur stationnaire c'est-à-dire non modulée différente de zéro.

Les mesures ont tout d'abord été faites sur la suspension de cristaux de POE dans l'Acétate d'Isoamyle dont le temps de relaxation de rotation est de l'ordre de 1 seconde, le domaine des fréquences balayées allant de 20 Hz à quelques KHz et le champ étant maintenu constant et égal à 1200 V/cm. Pour toutes les fréquences étudiées, on n'observe pas de modulation et l'amplitude de la biréfringence tend vers zéro pour des fréquences de l'ordre de 10^4 Hz.(Fig.54). On met ainsi en évidence une relaxation très différente de celle qu'on observe en régime impulsionnel.

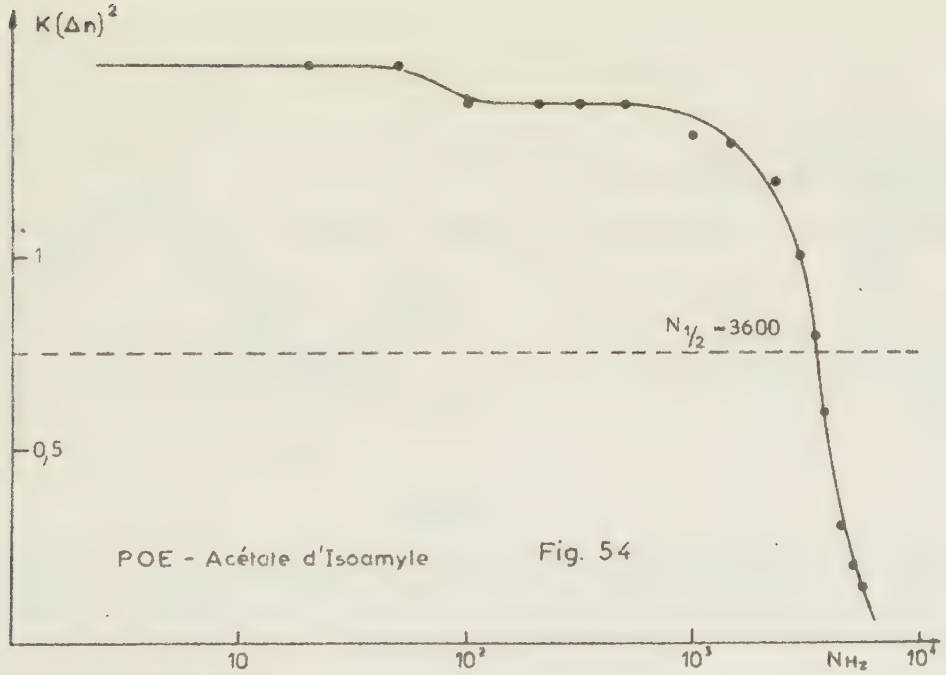
Ayant pu disposer d'un générateur très basse fréquence d'une puissance suffisante nous avons cherché à explorer un domaine de fréquences voisin de celui de la relaxation de rotation des cristaux. Nous avons utilisé pour ces expériences une suspension plus stable de cristaux de COP 388 dans l'Ethyl benzène. Une mesure préalable en régime impulsionnel permit de déterminer le temps de relaxation de rotation des cristaux (Fig.55 ; $\tau = 0,5$ sec). A la plus basse fréquence utilisable, 1 Hz, on observe bien alors en régime sinusoïdal que la biréfringence suit parfaitement le champ (Fig. 56a). Par contre, à 50 Hz, la modulation est négligeable devant l'amplitude stationnaire de la biréfringence comme le montre la figure 56b. Si on continue à augmenter la fréquence à champ constant, on observe alors une dispersion notable de la biréfringence stationnaire qui tend vers zéro pour des fréquences de l'ordre de 1 KHz.

La figure 57 représente l'ensemble de ces résultats. Pour les basses fréquences du champ nous avons tracé les courbes correspondant aux maxima et aux minima des amplitudes de la modulation de $(\Delta n)^2$ et aux fréquences plus élevées la biréfringence résiduelle. Le décalage des courbes est dû à la différence des champs appliqués qui ont été choisisdans chaque cas de manière à éviter la saturation du photomultiplicateur en limitant la différence de phase des deux composantes polarisées ($\varphi = \frac{2\pi \Delta n l}{\lambda}$) à des valeurs permettant une bonne précision mais nettement inférieures à π. Il est en effet possible d'atteindre avec des champs relativement faibles et des grandes dilutions des déphasages supérieurs à π comme le montre la figure 58 qui donne pour quelques fréquences la variation de l'intensité transmise par la cellule en fonction du champ appliqué. Les courbes ont bien la forme $I = I_o \sin^2(kE^2)$ prévue pour les mécanismes classiques d'orientation pour lesquels Δn est proportionnel au carré du champ électrique d'orientation. Aux très forts champs, l'écart entre la courbe théorique et les points expérimentaux indique la saturation de l'orientation des cristaux qui est mieux mise en évidence sur la figure 59 donnant la variation de Δn en fonction de E^2 (N = 20 Hz).

Fig. 53



Oscillogramme donnant la courbe d'établissement et de disparition de la biréfringence électrique en régime impulsionnel observé sur une suspension de cristaux de POE dans l'Acétate d'Isoamyle (E = 400 V/cm)

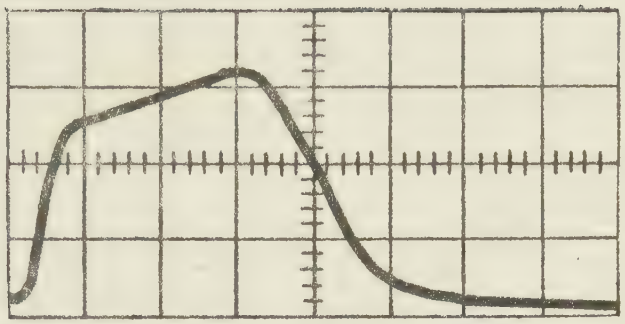


POE - Acétate d'Isoamyle

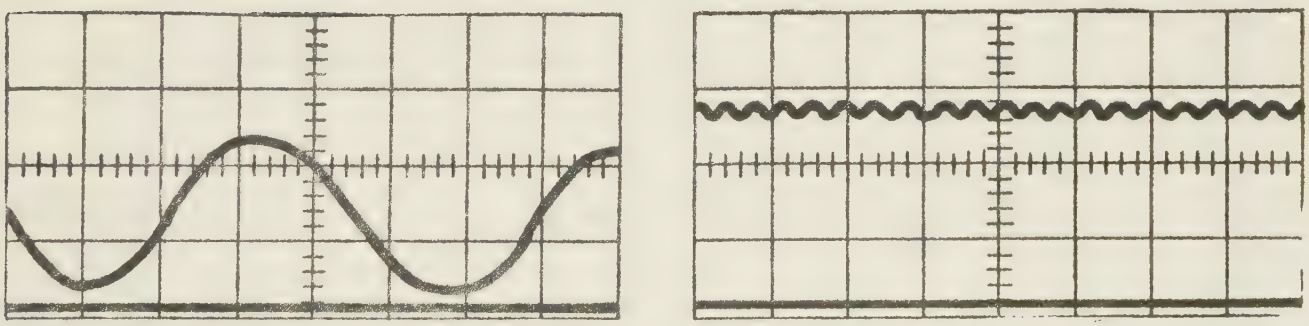
Fig. 54

Courbe de dispersion de la biréfringence en régime sinusoïdal observée sur une suspension de cristaux de POE dans l'Acétate d'Isoamyle (E = 1200 V/cm)

Fig 55



Oscillogramme donnant la courbe d'établissement et de disparition de biréfringence électrique d'une suspension de cristaux de COP 388 dans l'Ethyl benzène (E = 400 V/cm).



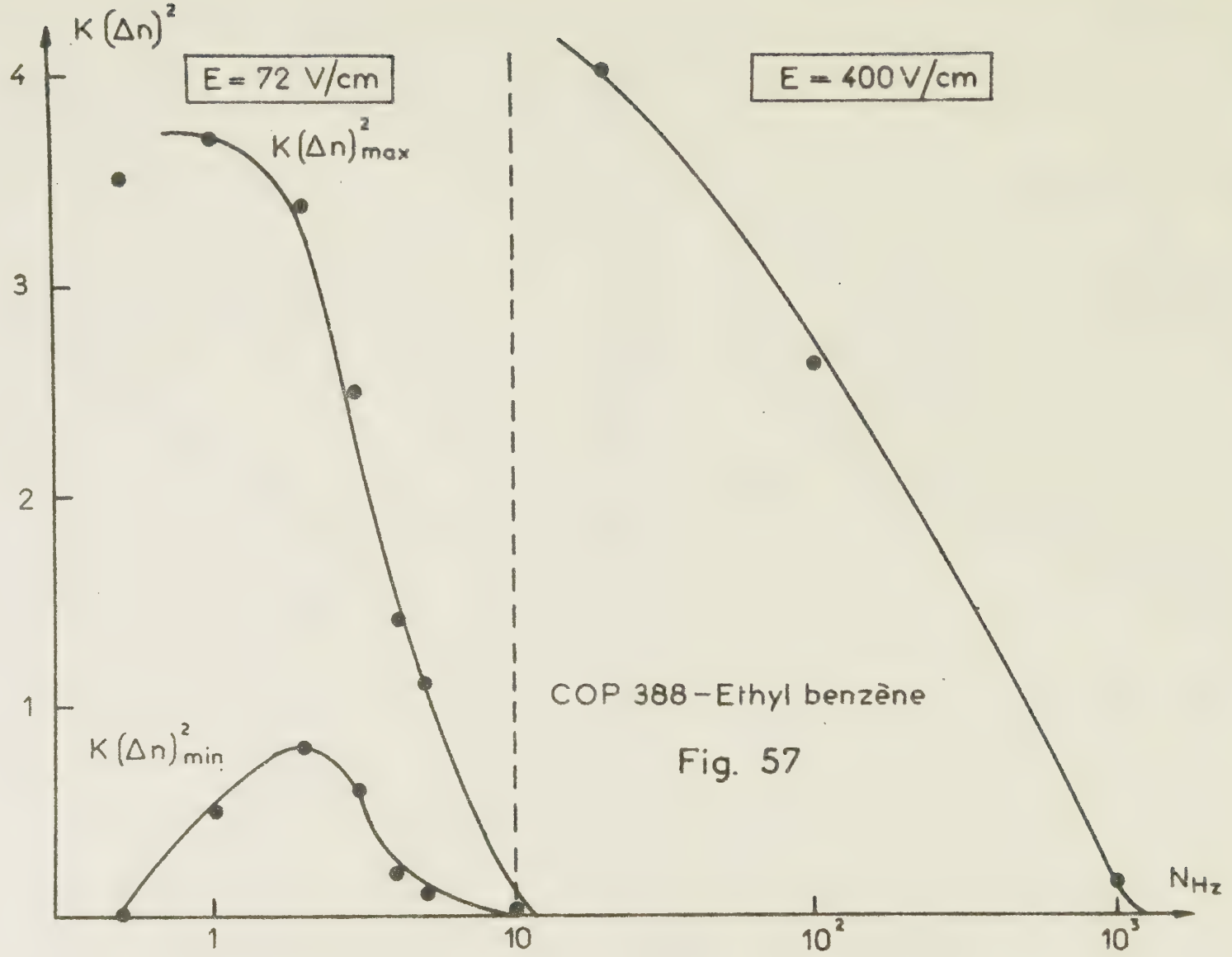
a

Fig. 56

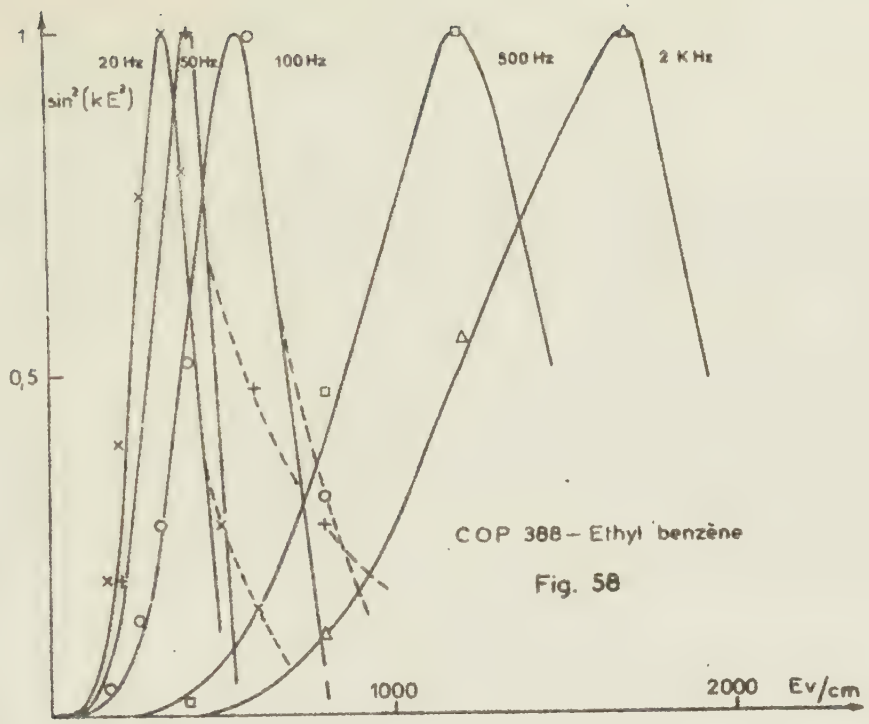
b

Oscillogrammes donnant la variation de la biréfringence électrique d'une suspension de cristaux de COP 388 dans l'Ethyl benzène soumise à un champ électrique alternatif.

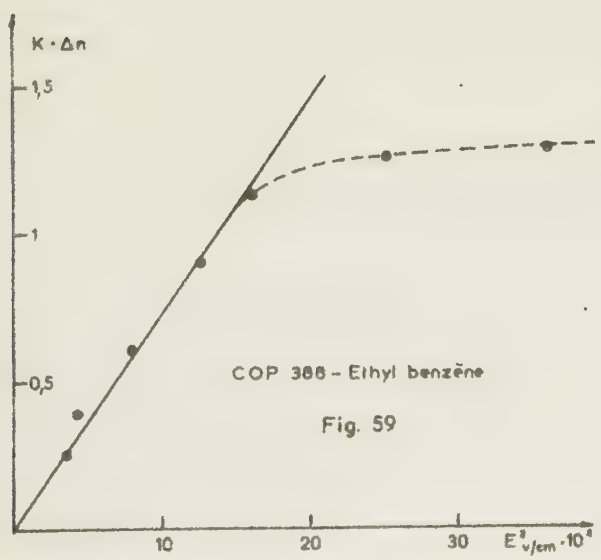
a : E = 200 V/cm N = 1 Hz
b : E = 400 V/cm N = 50 Hz



Courbe de dispersion de la biréfringence électrique en régime sinusoïdal observée sur une suspension de cristaux de COP 388 dans l'Ethyl benzène.



Comparaison des mesures expérimentales d'effet Kerr (Intensité lumineuse transmise entre les nicols croisés) aux courbes théoriques $\sin^2 (k E^2)$ représentées en fonction du champ électrique E (courbe en trait continu).



Variation de la biréfringence électrique en fonction de E^2 (N = 20 Hz)

De ces résultats, obtenus sur une suspension de cristaux de copolymère, il ressort qu'à côté de la relaxation d'orientation des particules existe une relaxation de la polarisation induite caractérisée par un temps de relaxation de l'ordre de 10^{-2} sec, à 10^{-3} sec.

c) Discussion du mécanisme d'orientation

Sans préjuger du mécanisme d'orientation à basse fréquence les expériences précédentes indiquent que l'orientation à haute fréquence est liée à l'existence d'une importante polarisation induite dans le plan du disque, cette polarisation présentant une dispersion caractérisée par une relaxation dans le domaine du KHz.

La similitude de cette fréquence avec celle observée dans la relaxation diélectrique de nombreux polymères solides à l'état amorphe (40, 41, 42) nous a tout d'abord poussé à examiner si une fraction de polymère non cristallin pouvait être responsable du moment induit de la plaquette. Il faut préciser que, pour qu'un couple électrique s'exerce sur les particules, le moment induit doit avoir une direction différente de celle du champ incident. Un tel couple peut exister même pour une particule faite de matériel isotrope mais très anisodiamétrique en raison de l'anisotropie du champ interne. On peut aussi imaginer que ce moment induit dont la direction n'est pas celle du champ est lié à une anisotropie de la constante diélectrique de la plaquette. Cependant, les ordres de grandeur des champs requis pour une orientation quasi totale des disques exigeraient une différence de constante diélectrique suivant le plan et dans une direction perpendiculaire ($\varepsilon \neq 25$) à elle seule supérieure à la constante diélectrique du POE amorphe ($\varepsilon \neq 3$). (référence 42).

Les seules évidences expérimentales que nous possèdons rendent l'explication des phénomènes observés difficiles. Il faut donc essayer d'imaginer un mécanisme qui rende compte de nos résultats.

Les mesures effectuées par Franta (33) ont montré que la constante diélectrique d'une suspension de cristaux est très nettement supérieure à celle du polymère dispersé en solution, par exemple au-dessus de la température de fusion. On peut donc envisager qu'il existe des charges électriques résiduelles portées par les cristaux, charges dotées d'une certaine mobilité leur permettant de se déplacer sous l'effet du champ avec un temps de relaxation de l'ordre de 10^{-3} sec.

L'existence de ces charges électriques résiduelles pourrait être confirmée par des expériences d'électrophorèse directe sur les suspensions de cristaux et leur mobilité est déduite des considérations suivantes :

- Si les charges électriques ont leur centre de gravité confondu avec le centre de symétrie de la particule qui est aussi le point d'application des forces hydrodynamiques, le déplacement des cristaux lors de l'électrophorèse ne paraît pas de nature à provoquer leur orientation car aucun couple ne s'exerce sur les particules.

- Si les points d'application de ces deux forces, électriques et hydrodynamiques ne sont pas confondus, les particules s'orienteront sous l'effet du champ. Cependant, si les charges ne peuvent se déplacer sur le cristal, l'effet d'orientation sous l'influence d'un champ électrique alternatif devrait disparaître à une fréquence comparable à la relaxation de rotation des particules. Or, si l'amplitude de la biréfringence "modulée" à basse fréquence est d'un ordre de grandeur au moins supérieur à la biréfringence 'résiduelle' stationnaire, seule une certaine "conductibilité" des cristaux permettant une mobilité des charges électriques semble pouvoir rendre compte de cette dernière et de sa dispersion. Cette "conductilité" pourrait expliquer, par ailleurs, la valeur élevée de la constante diélectrique des suspensions de cristaux telle que Franta l'a mise en évidence.

V

CONCLUSION

Au terme de ce travail, deux ensembles de conclusions peuvent se dégager. Le premier relatif à la validité des modèles adoptés pour rendre compte des résultats expérimentaux et le second concernant les paramètres morphologiques et optiques mesurés.

La validité des modèles a été longuement discutée. Nous nous contenterons de rappeler qu'elle est satisfaisante aussi bien pour les sphérolites de Polystyrène Isotactique formés à partir de films minces dont les diagrammes de diffusion de la lumière aux petits angles peuvent être interprétés avec une très bonne approximation en utilisant comme modèle des disques anisotropes de polarisabilités α_t et α_r différentes, perpendiculaires au faisceau incident, que pour les suspensions de cristaux lamellaires de polymère qui peuvent être assimilés à des disques minces isotropes dans leur plan et orientés au hasard.

Dans les deux séries d'expériences, l'étude de la diffusion de la lumière s'est avérée une méthode particulièrement adaptée à la mesure des dimensions des cristaux et permettant de suivre des cinétiques de cristallisation sans modifier le milieu où elles se déroulent.

Les mesures faites sur les cristaux d'homopolymère en suspension ont de plus mis en évidence une augmentation très nette de leur épaisseur au cours de la cristallisation.

L'évaluation de l'anisotropie propre des cristaux lamellaires ($\beta - \alpha$) a été abordée de trois manières différentes :

- par des mesures faites sur les cristaux lamellaires en suspension.
- par des mesures des indices de réfraction des sphérolites.
- enfin par des calculs théoriques faits à partir de modèles structuraux.

Les valeurs théoriques calculées à partir des résultats de Denbigh sont supérieures aux valeurs expérimentales obtenues pour les cristaux de Polystyrène Isotactique et pour ceux de Polyoxyéthylène tandis que les résultats de Bunn et Daubeny conduisent à des valeurs théoriques trop faibles dans le cas du Polyoxyéthylène. Ce fait met en évidence les difficultés de l'application des règles de l'addition des tenseurs de polarisabilités dans le cas de réseaux aussi compacts où les effets de champ interne peuvent être importants et où l'ordre peut aussi ne pas être parfait.

L'évaluation de $(\beta - \alpha)_{Sph}$ a été faite à partir d'un modèle simple de sphérolite à symétrie sphérique où l'on suppose que les cristallites sont disposés radialement, leur axe étant perpendiculaire au rayon. Ce modèle conduit à des valeurs de $(\beta - \alpha)$ inférieures aux valeurs mesurées directement sur le cristal lamellaire. Nous avons de ce fait été amenés à supposer que les axes des cristaux plans sont légèrement inclinés par rapport au rayon des sphérolites. Cette inclinaison peut être évaluée à partir des valeurs des polarisabilités du cristal lamellaire comparées aux polarisabilités α_t et α_r des sphérolites. Les calculs conduisent ainsi à un angle de l'ordre de 6^{or} que forme l'axe des cristallites de Polystyrène Isotactique par rapport au rayon des sphérolites alors que pour le Polyoxyéthylène cet angle serait de l'ordre de 7°. Ces valeurs ne constituent pas des paramètres rigides déterminant la constitution d'un sphérolite mais donnent un ordre de grandeur de la valeur moyenne de l'inclinaison des cristaux par rapport au rayon.

Les mesures d'anisotropie effectuées sur les échantillons de copolymère Polyoxyéthylène-Polystyrène ont mis en évidence une contribution très particulière de la partie Polystyrène qui ne peut être interprètée que par une orientation des chaînes dans une direction parallèle au plan du cristal. Des mesures complémentaires sur des échantillons de compositions différentes pourront donner davantage de précisions sur ce point.

Dans la dernière partie, nous avons essayé d'apporter quelques précisions sur le mécanisme d'orientation des cristaux de Polyoxyéthylène et de copolymère soumis à un champ électrique. De l'ensemble des expériences effecutées dans ce sens, il ressort que les cristaux sont orientés parallèlement au champ et que l'orientation est pratiquement totale pour des champs électriques de l'ordre de 400 V/cm. Il semble que l'ensemble de nos résultats ne puisse être interprété qu'en admettant l'existence de charges électriques résiduelles dotées d'une certaine mobilité sur le cristal. On peut envisager d'utiliser la possibilité d'orientation totale des cristaux pour déterminer la concentration en polymère cristallisé. En effet, la biréfringence électrique mesurée par effet Kerr est proportionnelle entre autres à la concentration en polymère cristallisé et à la biréfringence spécifique des cristaux formés, biréfringence que nous avons déterminée par diffusion de la lumière. Un calcul rapide, effectué avec les données expérimentales acquises, montre que des concentrations en cristaux de l'ordre de 10^{-4} gr/cc peuvent être déterminées à deux pour cent près en utilisant cette méthode.

La concentration étant connue, il devient alors aisé de calculer l'épaisseur des cristaux à partir du rapport $\frac{M}{S}$ déterminé par le comportement asymptotique de la lumière diffusée.

L'ensemble des paramètres intéressant la formation des cristaux de polymère en solution pourra de la sorte être déterminé par des mesures couplées de diffusion de la lumière et de biréfringence en champ électrique que l'on doit pouvoir réaliser sur un même dispositif expérimental.

V I

A P P E N D I C E

A) CALCUL D'INTEGRALES

$$I = \int_0^{2\pi}\int_0^{R} \sin 2\delta \cos(X \cos\delta)\, r\, dr\, d\delta$$

$\cos(X\cos\delta)$ peut se mettre sous la forme : (Référence 43)

$$\cos(X\cos\delta) = Jo(X) - 2J_2(X)\cos 2\delta + 2J_4(X)\cos 4\delta + \ldots\ldots$$

or $$\int_0^{2\pi} \sin 2\delta\, d\delta = 0$$

$$\int_0^{2\pi} \cos 2\delta \sin 2\delta\, d\delta = 0$$

et d'une façon générale :

$$\int_0^{2\pi} \sin m\delta \cos n\delta\, d\delta = \left[\frac{\cos(m-n)\delta}{2(m-n)} - \frac{\cos(m+n)\delta}{2(m+n)}\right]_0^{2\pi} = 0$$

On en déduit que :

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{R} \sin 2\delta \cos(X\cos\delta)\, r\, dr\, d\delta = 0 \qquad (84)$$

$$I' = \int_0^{2\pi}\int_0^{R} \cos(X\cos\delta)\, r\, dr\, d\delta$$

Nous avons la relation classique :

$$J_o(X) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \cos(X\cos\delta)\, d\delta \quad \text{(référence 44)}$$

on en déduit :

$$I' = 2\pi \int_0^{R} J_o(X)\, r\, dr$$

posons $X = kr$ $\qquad dX = k\, dr$

$$I' = \frac{2\pi}{k^2}\int_0^{kR} J_o(X)\, X\, dX = \frac{2\pi R^2}{\omega^2}\int_0^{\omega} J_o(X)\, X\, dX$$

avec $\omega = kR$

mais (45) $\int_o^t X^n J_{n-1}(X)\, dX = X^n J_m(X)$

pour n = 1, nous obtenons dans notre cas :

$$\int_o^{\omega} J_o(X) \times d X = \left[X J_1(X) \right]_o^{\omega} = \omega J_1(\omega)$$

d'où finalement :

$$\int_o^{2\pi} \int_o^R \cos(X \cos\delta)\, r dr d\delta = \frac{2A}{\omega} J_1(\omega) \qquad (85)$$

$$I'' = \int_o^{2\pi} \int_o^R \cos 2\delta \cos(X \cos\delta)\, r\, dr\, d\delta$$

$X = k r$

Posons $\varphi = \delta + \frac{\pi}{2}$

$\cos 2\delta = \cos(2\varphi - \pi) = -\cos 2\varphi$

$\cos\delta = \cos(\varphi - \frac{\pi}{2}) = \sin\varphi$

$$I'' = -\int_{\varphi=o}^{2\pi} \int_o^R \cos 2\varphi \cos(X \sin\varphi)\, r\, dr\, d\varphi$$

L'intégration sur φ se fait en utilisant la relation :

$$Jn(X) := \frac{1}{\pi} \int_o^{\pi} \cos(X \sin\varphi) \cos(n\varphi)\, d\varphi \qquad \text{(référence 46)}$$

$$I'' = -2\pi \int_o^R J_2(kr)\, r\, dr$$

or :

$$J_2(kr) = \frac{2}{kr} J_1(kr) - J_o(kr) \qquad \text{(référence 45)}$$

et $r = \frac{X}{k} = \frac{RX}{kR} = \frac{RX}{\omega}$ en posant $\omega = kR$

de plus $dr := \frac{R}{\omega} dX$

ainsi :

$$I'' = -\frac{2\pi R^2}{\omega^2} \int_0^{\omega} \left[2 J_1(X) - X J_0(X) \right] dX$$

mais (45)

$$\int_0^{\omega} J_1(X)\, dX = \left[-J_0(X) \right]_0^{\omega} = 1 - J_0(\omega)$$

et à l'aide de la relation :

$$\int_0^{\omega} X^n J_{n-1}(X)\, dX = X^n J_n(X) \qquad \text{(référence 45)}$$

on arrive à l'expression finale de I'' :

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{R} \cos 2\delta \cos(X\cos\delta) r\, dr\, d\delta = -\frac{2A}{\omega^2} \left[2\left(1 - J_0(\omega)\right) - \omega J_1(\omega) \right] \qquad (86)$$

B) CALCUL DE L'ANISOTROPIE THEORIQUE DES CHAINES DE POLYSTYRENE ISOTACTIQUE ET DE POLYOXYETHYLENE CRISTALLISES

En première approximation, la polarisabilité d'une molécule est la somme tensorielle des polarisabilités des liaisons chimiques qui la constituent (35). On peut utiliser cette systématique des anisotropies de liaisons pour calculer le tenseur de polarisabilité résultant d'une molécule de géométrie parfaitement connue. C'est le cas pour les polymères cristallisables dont les paramètres structuraux ont été déterminés avec précision par diffraction des rayons X.

a) Structure moléculaire du Polystyrène isotactique cristallisé.

Ce polymère à l'état cristallisé possède une conformation hélicoïdale (47) comprenant trois unités monomère par motif de répétition (hélice 3_1). Les différents angles des liaisons C - C et de l'axe normal au plan du noyau benzènique avec les axes d'un trièdre (O X Y Z) lié à l'hélice sont représentés sur la figure 60 pour un motif monomère. Le second et le troisième motif se déduisent par une simple rotation de 120° et 240° autour de OZ, rotation suivie d'une translation égale au tiers du pas c'est-à-dire à $\frac{6,65}{3}$ Å = 2,2 Å.

b) Structure moléculaire du Polyoxyéthylène cristallisé

La majorité des auteurs ayant étudié par diffraction des rayons X la structure primaire du Polyoxyéthylène s'est prononcé pour la localisation dans la maille élémentaire de chaînes présentant une conformation hélicoïdale du type 7_2 (48). Un motif monomère se déduit de celui qui le précède par une rotation autour de l'axe de l'hélice (OZ) de $\frac{4\pi}{7}$ suivie d'une translation correspondant à la 7ème partie du pas c'est-à-dire $\frac{19,3}{7}$ Å = 2,76 Å.

La figure 61 représente le repérage d'une unité monomère par rapport à un système d'axes liés à l'hélice. Nous avons repris ici le repérage en coordonnées cylindriques donné par Tadokoro (48).

A partir de ces données structurales, il est aisé de calculer les cosinus directeurs de chaque liaison, ceux des liaisons C-H étant déterminés à partir du modèle du carbone tetrahédrique.

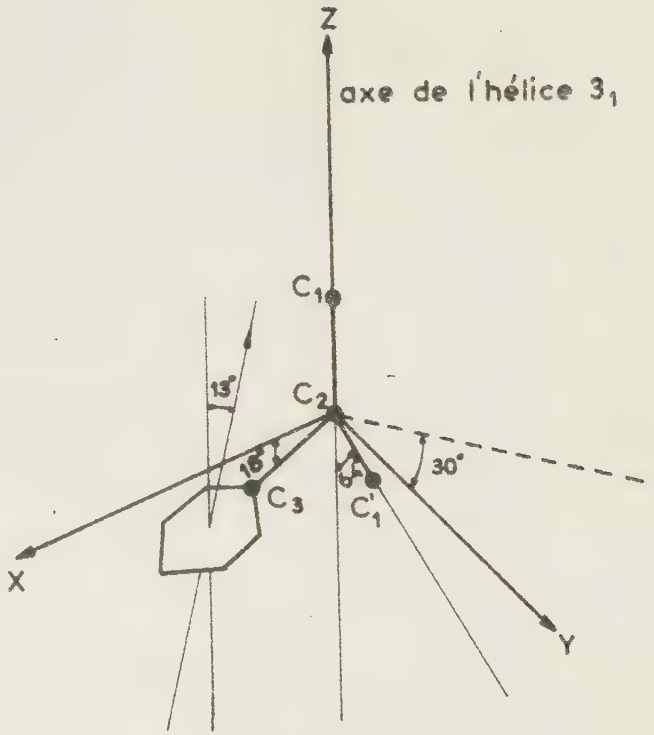


Fig. 60

Repèrage d'une unité monomère de Polystyrène Isotactique selon Natta et Corradini.

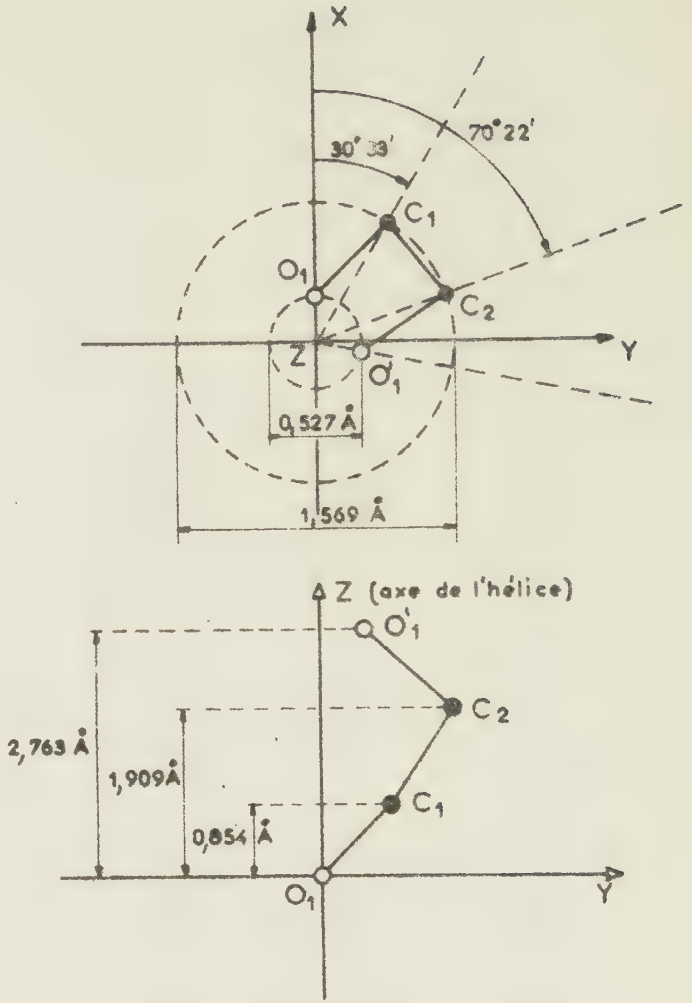


Fig. 61

Repèrage d'une unité monomère de Polyoxyéthylène selon Tadokoro.

1) Calcul général du tenseur de polarisabilité résultant d'une chaîne à conformation hélicoïdale.

Considérons une liaisons caractérisée par ses polarisabilités principales $\beta_{//}$ suivant sa direction et $\beta_{\perp}$ suivant une direction perpendiculaire.

Nous supposerons que l'ellipsoïde polarisabilité est de révolution autour de l'axe de la liaison, ce qui est le plus souvent réalisé dans le cas des liaisons simples. Soit o x y z un trièdre lié à la liaison, oz étant orienté suivant l'axe de cette liaison.

Dans ce trièdre, le tenseur de polarisabilité sera :

$$\alpha_{x\,y\,z} = \begin{vmatrix} \beta_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \beta_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \beta_{//} \end{vmatrix}$$

Soit maintenant un trièdre OXYZ lié à l'hélice, OZ étant dirigé suivant l'axe de celle-ci et soit :

$$|A| = \begin{vmatrix} a & b & c \\ a' & b' & c' \\ a'' & b'' & c'' \end{vmatrix}$$ la matrice

de passage du système o x y z au système O X Y Z.

Si le champ inducteur $\vec{E}$ a pour composantes E_X, E_Y, E_Z dans le système lié à l'hélice, l'expression du moment induit par la liaison sera (3) :

$$P_{XYZ} = |A| \begin{vmatrix} \beta_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \beta_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \beta_{//} \end{vmatrix} |A|^{-1} \begin{vmatrix} E_X \\ E_Y \\ E_Z \end{vmatrix} = |\alpha_{XYZ}| \, |E| \quad (87)$$

où α_{XYZ} est le tenseur de polarisabilité exprimé dans le système OXYZ.

Supposons que la liaison $j+i$ se déduise de la liaison j par une rotation de $\frac{2\pi}{n}\,i$ autour de l'axe de l'hélice. On peut, sans perdre de généralité supposer $j = o$ et écrire l'expression générale du tenseur de polarisabilité de la liaison i sous la forme :

$$\alpha^{i}_{XYZ} = \begin{vmatrix} (\cos\frac{2\pi i}{n})(-\sin\frac{2\pi i}{n}) & O \\ (\sin\frac{2\pi i}{n})(\cos\frac{2\pi i}{n}) & O \\ O \quad O & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} A \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \beta_\perp & O & O \\ O & \beta_\perp & O \\ O & O & \beta_{/\!/} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} A \end{vmatrix}^{-1} \begin{vmatrix} (\cos\frac{2\pi i}{n})(\sin\frac{2\pi i}{n}) & O \\ (-\sin\frac{2\pi i}{n})(\cos\frac{2\pi i}{n}) & O \\ O \quad O & 1 \end{vmatrix} \tag{88}$$

Si l'on admet la validité de l'addition des tenseurs de polarisabilité, le tenseur résultant des liaisons identiques inclues dans le motif de répétition de l'hélice sera :

$$\left| \alpha_{XYZ} \right| = \sum_{i=1}^{n} \left| \alpha^{i}_{XYZ} \right| \tag{89}$$

On montre alors facilement que $\left| \alpha_{XYZ} \right|$ peut se mettre sous la forme :

$$\alpha_{XYZ} = n \begin{vmatrix} \frac{1}{2}\left[\beta_\perp(a^2+b^2+a'^2+b'^2)+\beta_{/\!/}(c^2+c'^2)\right] & O & O \\ O & \frac{1}{2}\left[\beta_\perp(c^2+b^2+a'^2+b'^2)+\beta_{/\!/}(c^2+c'^2)\right] & O \\ O & O & \beta_\perp(a''^2+b''^2)+\beta_{/\!/}c''^2 \end{vmatrix} \tag{90}$$

On obtiendra le tenseur de polarisabilité résultant du motif de répétition de l'hélice en additionnant les contributions de chacune des différentes liaisons qui le constituent. On obtiendra alors le tenseur résultant :

$$\left| \alpha_{XYZ} \right|_{tot} = \begin{vmatrix} P_\perp & O & O \\ O & P_\perp & O \\ O & O & P_{/\!/} \end{vmatrix} \tag{91}$$

où $P_{/\!/}$ est la polarisabilité suivant l'axe de l'hélice et $P_\perp$ la polarisabilité dans un plan perpendiculaire à cet axe.

La quantité $P_{//} - P_{\perp}$ caractérise l'anisotropie d'un motif de répétition de l'hélice. On passe aux polarisabilités spécifiques rapportées à l'unité de volume par la relation :

$$(P_{//} - P_{\perp})_{spec} = (P_{//} - P_{\perp}) \frac{N_A}{nM} \cdot \frac{1}{v_c} \qquad (92)$$

où M est la masse moléculaire de l'unité monomère et v_c le volume spécifique du polymère cristallisé.

2) Application au calcul du tenseur de polarisabilité d'un motif de répétition d'une hélice de Polystyrène Isotactique.

Le calcul précédent appliqué à la conformation hélicoïdale du Polystyrène isotactique proposée par Natta nous donne le tenseur de polarisabilité résultant suivant :

$$\alpha_{XYZ} = 3 \begin{vmatrix} \begin{matrix} 2,143\,\beta_{\perp}^{cc} + 0,856\,\beta_{//}^{cc} \\ +2,777\,\beta_{\perp}^{cH} + 2,222\,\beta_{//}^{cH} \\ +0,928\,\beta_{//}^{\varphi} + 0,071\,\beta_{\perp}^{\varphi} \end{matrix} & 0 & 0 \\ 0 & \begin{matrix} 2,143\,\beta_{\perp}^{cc} + 0,856\,\beta_{//}^{cc} \\ +2,777\,\beta_{\perp}^{cH} + 2,222\,\beta_{//}^{cH} \\ +0,928\,\beta_{//}^{\varphi} + 0,071\,\beta_{\perp}^{\varphi} \end{matrix} & 0 \\ 0 & 0 & \begin{matrix} 1,712\,\beta_{\perp}^{cc} + 1,286\,\beta_{//}^{cc} \\ +4,444\,\beta_{\perp}^{cH} + 0,555\,\beta_{//}^{cH} \\ +0,142\,\beta_{//}^{\varphi} + 0,857\,\beta_{\perp}^{\varphi} \end{matrix} \end{vmatrix} \qquad (93)$$

où $\beta_{//}^{cc}$ et $\beta_{\perp}^{cc}$ sont les polarisabilités parallèle et perpendiculaire à l'axe des liaisons C-C.

$\beta_{//}^{c}$ et $\beta_{\perp}^{c}$ les valeurs correspondantes pour les liaisons C-H

$\beta_{//}^{\varphi}$ et $\beta_{\perp}^{\varphi}$ les polarisabilités suivant des directions parallèles et perpendiculaires au plan des noyaux benzéniques.

Nous avons effectué le calcul numérique en utilisant d'une part les valeurs des polarisabilités de la liaison C-C obtenues par Denbigh (49) à partir de mesures de dépolarisation de la lumière diffusée par les n paraffines à l'état gazeux soit $\beta_{//}^{CC} = 18,8.10^{-25}$ cm3 et $\beta_{\perp}^{CC} = 0,2 \cdot 10^{-25}$ cm3 d'autre part à partir des valeurs proposées par Bunn et Daubeny (50) soit $\beta_{//}^{CC} = 9,68 \cdot 10^{-25}$ cm3 et $\beta_{\perp}^{CC} = 2,63 \cdot 10^{-25}$ cm3 obtenues à partir de mesures faites sur des n-paraffines à l'état cristallisé.

Nous nous sommes servis des valeurs des polarisabilités de la liaison C-H données par Denbigh (49), soit :

$$\beta_{//}^{CH} = 7,9 \cdot 10^{-25} \text{ cm3} \quad \text{et} \quad \beta_{\perp}^{CH} = 5,8 \cdot 10^{-25} \text{ cm3}$$

Nous avons utilisé les valeurs des polarisabilités du noyau benzènique calculées à partir de la dépolarisation de la lumière diffusée du benzène (51) qui conduit à $\beta_{//}^{\varphi} - \beta_{\perp}^{\varphi} = -60 \cdot 10^{-25}$ et de la valeur moyenne de sa polarisabilité (35). $\overline{\beta_{\varphi}} = \dfrac{\beta_{\perp}^{\varphi} + 2\,\beta_{//}^{\varphi}}{3} = 100 \cdot 10^{-25}$ tirée de la réfraction moléculaire.

Les polarisabilités ainsi obtenues sont :

$$\beta_{//}^{\varphi} = 120 \cdot 10^{-25} \text{ cm3} \qquad \text{et} \qquad \beta_{\perp}^{\varphi} = 60 \cdot 10^{-25} \text{ cm3}$$

Dans ces conditions, on obtient :

$(P_{//} - P_{\perp})_{spec} = -2,77 \quad 10^{-2}$ avec les valeurs de Denbigh

$(P_{//} - P_{\perp})_{spec} = -3,09 \quad 10^{-2}$ avec les valeurs de Bunn et Daubeny.

La différence entre les deux valeurs est assez faible bien que les polarisabilités proposées par ces auteurs soient très différentes. Celà est dû au fait que la contribution des noyaux benzèniques est bien plus importante que celle des liaisons de la chaîne principale.

2) Application au calcul du tenseur de polarisabilité résultant d'un motif de répétition d'un hélice de Polyoxyéthylène

Dans le cas du Polyoxyéthylène, si l'on effectue le calcul à partir de la structure proposée par Tadokoro, on aboutit à :

$$\alpha_{XYZ} = 7 \begin{vmatrix} \begin{matrix} 0,733\,\beta_{\perp}^{CC} + 0,265\,\beta_{//}^{CC} \\ +2,516\,\beta_{\perp}^{CH} + 1,494\,\beta_{//}^{CH} \\ +1,356\,\beta_{\perp}^{CO} + 0,643\,\beta_{//}^{CO} \end{matrix} & 0 & 0 \\ 0 & \begin{matrix} 0,733\,\beta_{\perp}^{CC} + 0,265\,\beta_{//}^{CC} \\ +2,516\,\beta_{\perp}^{CH} + 1,494\,\beta_{//}^{CH} \\ +1,356\,\beta_{\perp}^{CO} + 0,643\,\beta_{//}^{CO} \end{matrix} & 0 \\ 0 & 0 & \begin{matrix} +0,531\,\beta_{\perp}^{CC} + 0,469\,\beta_{//}^{CC} \\ +2,987\,\beta_{\perp}^{CH} + 1,012\,\beta_{//}^{CH} \\ +1,286\,\beta_{\perp}^{CO} + 0,712\,\beta_{//}^{CO} \end{matrix} \end{vmatrix} \quad (94)$$

avec les mêmes notations que précédemment.

Denbigh (49) donne pour différence des polarisabilités de la liaison C-O, $\beta_{//}^{CO} - \beta_{\perp}^{CO} = 10.10^{-25}$ cm3 et $\overline{\beta}_{CO} = 5,95.10^{-25}$ tiré de la réfraction moléculaire. De ces valeurs nous déduisons :

$$\beta_{//}^{CO} = 12,61 \cdot 10^{-25} \text{ cm3 et } \beta_{\perp}^{CO} = 2,61 \cdot 10^{-25} \text{ cm3}$$

En utilisant les valeurs des polarisabilités des liaisons C-C et C-H données par cet auteur on obtient :

$$(P_{//} - P_{\perp})_{spec} = 0,566 \cdot 10^{-2} \qquad \text{(Denbigh)}$$

Si on introduit les valeurs des polarisabilités de la liaison C-C de Bunn et Daubeny on est conduit à une valeur plus faible.

$$(P_{//} - P_{\perp})_{spec} = 0,175 \cdot 10^{-2} \text{ (Bunn-Daubeny)}$$

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

1) P.H. GEILL, Polymer Single Crystals (New York 1963)

2) S. CLOUGH, J.J. van AARTSEN and R.S. STEIN, J. Appl. Phys. 36, 3072 (1965)

3) H.C. van de HULST, Light Scattering by Small Particules (John Wiley New York 1957)

4) A. GUINIER, G. FOURNET, Small-angle Scattering (John Wiley and Sons Inc., New-York 1955)

5) L.C. ROESS et CG SHULL, J. Appl. Phys. 18, 308 (1947)

6) R.S. STEIN, M.B. RHODES, P.R. WILSON et S.N. STIDHAM, Pure Appl. Chem. 4, 219, (1962)

7) R.S. STEIN et P.R. WILSON, ONR Technical Report n° 35 (1961)

8) R.S. STEIN et M.B. RHODES, J. Appl. Phys. 31, 1873 (1960)

9) W.N. BAILEY, Quart. J. Math. Oxford Ser. 9, 141 (1938)

10) O. KRATKY et G. POROD, J. Colloïd Sci. 4, 35 (1949)

11) P. HORN, Ann. Phys. 10, 386 (1956)
ou Thèse Strasbourg 1954

12) K.A. STACEY, Light Scattering in Physical Chemistry (Academic Press, New York 1956)

13) G. POROD, Acta Phys. Austriaca 2, 255 (1948)

14) A. PETERLIN et G. MEINEL, J. Appl. Phys. 35, 3221 (1964)

15) R.S. STEIN, P. ERHARDT, J.J. van AARTSEN, S. CLOUGH, J. Polymer Sci. C 13, 1 (1966)

16) A. PLAZA, R.S. STEIN, J. Polymer Sci. 40 , 267 (1959)

17) J.N. HAY, J. Polymer Sci A 3 , 433 (1965)

18) H.W. MORSE et J.D.H. DONNAY, Am. Mineralogist 21 , 391 (1936)

19) A. KELLER, J. Polymer Sci. 17, 291 (1955)

20) H.D. KEITH et F.D. PADDEN, J. Appl. Phys. 35, 1270 (1964)

21) J. BOON, J. Polymer Sci. C, 16, 1739 (1967)

22) L. MANDELKERN, Growth and Perfection of Crystals (Chapman and Hall, London 1958)

23) F. PRICE, J. Polymer Sci. 37 , 71 (1959)

24) M. GUBLER, C. REISS et H. BENOIT, J. Chim. Phys. 42, (1962)

25) V.A. KARGIN, N.F. BAKCEV, LILISHEN et T.S. OCHAPOVSKAYA High Molec. Weight Compounds 2 , 1280 (1960) (en russe)

26) H.D. KEITH, J. Polymer Sci. A, 2 , 4339 (1964)

27) B. LOTZ et A.J. KOVACS, Kolloïd Z. u. Z. Polymere 209 , 97 (1966)

28) B. LOTZ, A.J. KOVACS, G.A. BASSETT et A. KELLER, Kolloïd Z. u. Z. Polymere 209, 115 (1966)

29) A. J. KOVACS et J.A. MANSON, Kolloïd Z. u. Z. Polymere 214, 1 (1966)

30) C. REISS, Thèse Strasbourg (1966)

31) D.A. KEEDY, J. POWERS et R.S. STEIN, J. Appl . Phys. 31, 1911 (1960)

32) Ph. GRAMAIN, Thèse Strasbourg (1966)

33) E. FRANTA, Thèse Strasbourg (1965)

34) H. BENOIT, Thèse Strasbourg (1950)

H. BENOIT, Ann. der Phys. 6, 561 (1951)

35) J.R. PARTINGTON, An Advanced treatise on physical chemistry (Longmans, London 1953)

36) C. WIPPLER, J. Chim. Phys. 53, 316 (1956)

37) F. PERRIN, J. de Phys., 497, (1934)

38) A. PETERLIN et H.A. STUART, Hand u. Jahrbuch der Chem. Phys. 8, 1, p. 13 (1939)

39) G. BOECKEL, D.E.S. STRASBOURG (1960)

40) Y. ISHIDA et K. YAMAFUJI, Kollofd Z., 183, 15 (1962)

41) G.P. MICHAILOW, Makrom. Chem. 35, 26 (1960)

42) E. PASSAGLIA, S.P.E., 4 , 169 (1964)

43) G.N. WATSON, Bessel functions (Cambridge University press, 1952)p.22

44) idem, p. 24

45) idem, p. 45

46) idem, p. 21

47) G. NATTA et P. CORRADINI, Makrom. Chem. 16, 77 (1955)

48) H. TADOKORO, Y. CHATANI, T. YOSHIRATA, S. TAKORA et S. MURAHASHI, Makorm. Chem. 73, 109 (1964)

49) K.G. DENBIGH, Trans. Faraday Soc. 36, 936 (1940)

50) C.W. BUNN et R. DAUBENY , Trans. Faraday Soc. 50, 1173 (1954)

51) J. CABANNES, La diffusion moléculaire de la lumière (Les presses universitaires, Paris 1929)

DEUXIEME THESE

DIFFUSION INELASTIQUE DE LA LUMIERE - APPLICATION AUX POLYMERES.